ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

136. BAND, 3./4. HEFT

MIT 20 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1928

Ausgegeben September 1928

Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstrasse 22.

Über das Reaktionenspiel zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion.

Von

E. Abel.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 28.)

Die vom Verfasser seinerzeit experimentell ausführlich untersuchte Kinetik der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jod hatte sich bisher einer theoretischen Aufklärung entzogen. Diese wird nunmehr im Rahmen des Gesamtmechanismus des Reaktionenspieles bei Zusammenbestehen von Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion erbracht. Es wird der Bestand einer von der (thermodynamischen) Gleichgewichtslage abweichenden (quasi-)stationären *HJO*-Konzentration aufgezeigt; die einzelnen Teilreaktionen lassen sich blosslegen; Kinetik und Mechanismus der Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffsuperoxyd und Hypojodit, Kinetik und Mechanismus der Jodhydrolyse werden ermittelt.

Es mag befremdlich erscheinen, dass über das Reaktionenspiel zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion noch Neues zu sagen ist. Sind dies doch die Partner jener Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoffsäure, die einst an der Wiege der chemischen Kinetik gestanden[1]), und die in der Meisterhand Bredigs[2]) zur Aufklärung der Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds geführt hat, diesem Markstein auf dem Gebiete der chemischen Katalyse. Später konnte E. Abel[3]) zeigen, dass die genannte Katalyse einen speziellen Fall einer erheblich allgemeineren darstellt, die er — wegen offenkundiger Mitbeteiligung des Jods — Jodjodionenkatalyse nannte. Dieser Beteiligung selbst, also der Wasserstoffsuperoxyd-Jodreaktion, hat Verfasser seinerzeit eine umfangreiche Arbeit[4]) gewidmet, die indessen trotz ihres — wie wohl gesagt werden darf — erheblichen experimentellen Materials mit einem wissenschaftlich nicht vollends befriedigenden Ergebnis abschloss. Es wollte damals trotz aller Bemühungen nicht gelingen, ihren Mechanismus blosszulegen, dessen offenbar ungewöhnlich komplizierter, schier unentwirrbarer Aufbau in

---

[1]) A. V. Harcourt und W. Esson, Phil. Trans. **157**, 117. 1867. A. A. Noyes und W. O. Scott, Z. physikal. Chem. **18**, 118. 1895. [2]) G. Bredig, Z. Elektrochem. **9**, 114. 1903. G. Bredig und J. H. Walton, Z. physikal. Chem. **47**, 185. 1904. [3]) E. Abel, Z. Elektrochem. **14**, 594. 1918. [4]) E. Abel, Z. physikal. Chem. **96**, 1. 1920.

einer ungewöhnlich komplizierten empirischen Formel seinen Ausdruck fand.

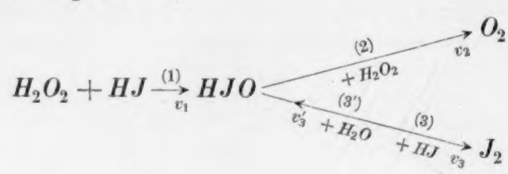
Seit dieser Untersuchung ist reichlich ein Dezennium verflossen. In der Zwischenzeit hat Verfasser, ermutigt durch mancherlei kinetische Erfahrungen, die er seither machen konnte, wiederholt von neuem das alte Problem anzugehen versucht, dessen Entschleierung naturgemäss um so mehr reizte, je hartnäckiger es sich einer solchen entzog. Nun liegt, scheint es, die Lösung zutage. Und es entbehrt vielleicht nicht eines gewissen Interesses, die Überlegungen zu skizzieren, die diese Lösung herbeizuführen vermochten.

Die Zerlegung der Gesamtreaktion, wie sie im Hinblick auf das Doppel der in wechselnden Verhältnissen auftretenden Reaktionsprodukte Sauerstoff und Jod nahe gelegt wird, in zwei unabhängig und gleichzeitig verlaufende Teilvorgänge der Bruttoform

$$H_2O_2 + 2\,HJ \rightarrow 2\,H_2O + J_2 \qquad \text{(I)}$$

$$H_2O_2 + J_2 \rightarrow 2\,HJ + O_2 \qquad \text{(II)}$$

vermag die tatsächlichen Vorkommnisse offenbar aus dem Grunde nicht abzubilden, weil in derselben Lösung jeder Reaktionsweg nur in einem Sinne beschritten werden kann; da es nun aber wohl kaum irgendeinem Zweifel unterliegt, dass es im vorliegenden Reaktionsgetriebe nur derselbe Reaktionsweg sein könnte, der einerseits zu Jod führen und dem andererseits Jod entstammen würde — nämlich der über *HJO* führende Weg —, so muss die Superposition von (I) und (II) — unbeschadet ihres Bruttocharakters — auf Täuschung beruhen; der tatsächliche Reaktionsweg muss sich vielmehr in der gemeinsamen Komponente *HJO* kreuzen, und zwar — je nach den Versuchsbedingungen — entweder indem sich der gemeinsame Reaktionsanteil [(I) „bis" *HJO*] „ab" *HJO* in zwei parallele Reaktionswege gabelt (H_2O_2-Katalyse mit gleichzeitiger J_2-Entbindung) oder indem sich zwei parallele Reaktionswege zu einem gemeinsamen Reaktionsanteil [(II) „ab" *HJO*] zusammenfinden (H_2O_2-Katalyse mit gleichzeitigem J_2-Verbrauch). Nachfolgendes Schema versinnbildlicht dieses Reaktionenspiel:



Die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung, an deren Hand ich seinerzeit die Geschwindigkeit der H_2O_2-J_2-Reaktion zu verfolgen suchte, ist also abhängig von dem Verhältnis, in welchem sich HJO auf zwei Reaktionsbahnen, sei es als Reaktionsausgangsstoff, sei es als Reaktionsprodukt, aufteilt, eine Sachlage, die, selbst wenn sich HJO mit den Partnern der (Brutto-) Umsetzung

$$HJO + HJ \rightleftarrows H_2O + J_2$$

dauernd praktisch im Gleichgewicht befände, den üblichen Gleichgewichtsansatz natürlich ausschliesst, da die massgeblichen Geschwindigkeiten hier in „Parallel"-, nicht aber in „Hintereinanderschaltung" liegen. Im übrigen werden, je näher den Gleichgewichten die einzelnen Teilreaktionen verlaufen, desto massgeblicher die bezüglichen Gegenreaktionen als Geschwindigkeitsregulatoren in Erscheinung treten, und solche Gleichgewichtsnähe wird dort zweifelsfrei herrschen, wo je nach den Konzentrationsbedingungen Reaktionsumkehrung eintritt. Dies ist, wie ich seinerzeit ausführlich zeigen konnte, in der Tat bei obiger, in unserem Schema mit dem Index (3) bezeichneten $HJO \longleftrightarrow J_2$-Reaktion der Fall — bei den übrigen Teilvorgängen liegt für gleichartige Berücksichtigung kein Anlass vor —, so dass für die zeitliche Variation von Sauerstoff bzw. Jod folgt:

$$\frac{d(O_2)}{dt}{}^{1)} = v_2, \qquad \frac{d(J_2)}{dt} = v_3 - v_3',$$

wobei im stationären Zustand die in diese v eingehende HJO-Konzentration der Stationaritätsbedingung entsprechen muss:

$$v_1 + v_3' = v_2 + v_3.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass sich HJO bzw. JO' in ihre — natürlich vom jeweiligen Substrat, also vom Reaktionsfortschritt, das ist von der Zeit abhängige — unmessbar kleine[2]), jeweilige stationäre Konzentration dauernd so schnell einstellt, dass deren Bestand während des ganzen Reaktionsverlaufs als praktisch gesichert angesehen werden kann[3]).

[1]) Runde Klammerung bedeutet die (analytische) Gesamtkonzentration in Molen (Gramm-Formelgewichten) pro Liter, eckige Klammerung die tatsächliche Konzentration der betreffenden Molart in gleichen Einheiten. [2]) Dies folgt aus dem Bestand der Stöchiometrie zwischen den an (I) und (II) beteiligten Bruttopartnern. [3]) Diese Voraussetzung ist hier praktisch erfüllt; nach den weiter unten mitgeteilten Daten stellt sich selbst unter ungünstigen Verhältnissen die stationäre HJO-Konzentration innerhalb verschwindend kurzer Zeiten zu weitgehendem Ausmasse ein; man berechnet leicht, dass ein Ausmass von p% bereits nach

Bezüglich der Konzentrationsfunktionen, die durch die v dargestellt werden, sei zunächst folgendes bemerkt. Für den Umschlagpunkt, in welchem das Reaktionsbild von Jodentwicklung zu Jodverbrauch umschlägt, das ist für den Fall reiner H_2O_2-Katalyse, wird $v_3 - v_3' = 0$; für diesen — und auch nur für diesen — Fall steht also die stationäre HJO- bzw. JO'-Konzentration mit J_2, J' und $H^{\cdot}$ im (thermodynamischen) Gleichgewichte[1]), die beiden gegenläufigen Teilgeschwindigkeiten heben sich gerade auf, und in Verfolg dessen ist die Gesamtgeschwindigkeit auf dem mit (3) indizierten Wege in beiden Richtungen gleich Null. Dann ist $v_1 = v_2$, also in Berücksichtigung der bekannten Kinetik[2]) der H_2O_2-HJ-Reaktion und unter wohl sehr plausiblen Annahmen für v_2

entweder $$k_1[H_2O_2][J'] = \varkappa_2[H_2O_2][HJO] = \varkappa_2[H_2O_2]K_1\frac{[J_2]}{[H^{\cdot}][J']}$$

oder $$k_1[J'] = k_2[JO'] = k_2K_1K_2\frac{[J_2]}{[H^{\cdot}]^2[J']}$$

oder $$k_1[J'] = k_2[JO'] + \varkappa_2[HJO] = K_1\frac{[J_2]}{[H^{\cdot}]^2[J']}\{k_2K_2 + \varkappa_2[H^{\cdot}]\},$$

je nachdem der Weg (2) über HJO oder JO' oder über beide Molarten als geschwindigkeitbestimmende Komponenten führt. Dies gibt

entweder $$\left(\frac{[H^{\cdot}][J']^2}{[J_2]}\right)_{H_2O_2\text{-Katalyse}} = \frac{\varkappa_2K_1}{k_1} = \Lambda$$

$$t_p = \frac{2\cdot3[H^{\cdot}]}{(3\cdot6 + 3\cdot3\cdot10^5[H^{\cdot}])[H_2O_2] + 8\cdot10^{11}[H^{\cdot}]^2[J']}\log\frac{100}{100-p}\ \text{Minuten}$$

erreicht ist, eine Zeitdauer, die auch für p ganz nahe an 100 selbst unter extremen Bedingungen im Vergleich zum Zeitmass des Reaktionsfortschritts völlig ausser Betracht bleibt; theoretisch ist der (jeweilige) stationäre Zustand natürlich erst nach unendlich langer Zeit erreicht.

Ich möchte vorschlagen, ein solcherart, theoretisch nur bei Konstanthaltung der Konzentrationen sämtlicher Reaktionspartner und nach unendlich langer Zeit, praktisch — gemessen an dem Umsatz der Bruttopartner — jeweils ausserordentlich schnell sich einstellendes Konzentrationsniveau eines geschwindigkeitbestimmenden Zwischenstoffes als quasistationär zu bezeichnen.

[1]) Gleichgewichtskonstanten (im klassischen Sinne)

$$K_1 = \frac{[H^{\cdot}][J'][HJO]}{[J_2]},\quad \text{bzw. } K_1K_2,\quad \text{wo } K_2 = \frac{[H^{\cdot}][JO']}{[HJO]}.$$

[2]) Von der (geringfügigen) Beschleunigung durch $H^{\cdot}$-Ionen sei abgesehen; sie kommt für essigsaure Lösungen, an denen die Theorie geprüft wurde, nicht in Betracht.

oder
$$\left(\frac{[H^{\cdot}]^2[J']^2}{[J_2]}\right)_{H_2O_2\text{-Katalyse}} = \frac{k_2 K_1 K_2}{k_1} = L$$
bzw.
$$= L + \Lambda[H^{\cdot}].$$

Diese Beziehungen lassen sich an Hand derjenigen meiner seinerzeitigen Versuche prüfen (Tabelle 1), bei denen reine Katalyse [$\varkappa$[1]) = 2·0] vorgelegen war; diese wurden zwar nicht zwecks Festlegung der Katalysekonzentrationen unternommen, decken sich daher mit letzteren vielleicht nicht vollkommen, liegen ihnen aber jedenfalls sehr nahe benachbart. Zur Ausschaltung verschiedener ionaler Konzentration (j) seien zunächst nur jene (den Hauptteil meiner seinerzeitigen Arbeit bildenden) Versuche herangezogen, bei denen zur Schaffung der jeweiligen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration neben Essigsäure 0·4 norm. Acetat (Az') [(klassischer) Dissoziationsgrad 0·66] verwendet wurde; es ist dann

$$[H^{\cdot}] = \frac{1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}\,(H^{\cdot})}{0{\cdot}4 \cdot 0{\cdot}66} = 6{\cdot}8 \cdot 10^{-5}\,(H^{\cdot})\,.$$

Tabelle 1.

Nr.[2])	$(H^{\cdot})$	$[J']$	$[J_2]$	$10^3 \cdot \frac{(H^{\cdot})[J']^2}{[J_2]}$	$10^3 \cdot \frac{(H^{\cdot})^2[J']^2}{[J_2]}$
101	0·280	0·00315	0·00074	3·8	1·06
46	0·060	0·00639	0·000265	9·3	0·56
41, 42	0·040	0·00785	0·000275	9·0	0·36
39	0·024	0·00990	0·000185	12·7	0·31
35	0·020	0·0298	0·00098	18·2	0·36
66[3])	0·020	0·0465	0·00113	38·5	(0·77)
111[3])	0·003	0·1235	0·00020	223	(0·67)

Man erkennt, dass bei der ersten der beiden Beziehungen von einer Konstanz keine Rede ist, während die zweite eine solche näherungsweise widerspiegelt, aber einen deutlichen Gang mit der $H^{\cdot}$-Konzentration aufweist. Wir formulieren in kritischer Bewertung der Gesamtergebnisse

$$\frac{(H^{\cdot})^2[J']^2}{[J_2]} = (0{\cdot}30 + 2{\cdot}0\,(H^{\cdot}))\,10^{-3},$$

[1]) Vgl. E. Abel, loc. cit., S. 37. [2]) Die Nummern beziehen sich auf die Versuchsnummern in der angeführten Experimentalarbeit. [3]) Die beiden letztangeführten Versuche sind ein wenig entstellt (vgl. später), vermögen aber zur Entscheidung über die Hauptzüge des Mechanismus dieses Reaktionsteiles durchaus beizutragen.

so dass
$$\frac{[H^{\cdot}]^2[J']^2}{[J_2]} = (6{\cdot}8 \cdot 10^{-5})^2 \left(0{\cdot}30 + \frac{2{\cdot}0}{6{\cdot}8 \cdot 10^{-5}}[H^{\cdot}]\right) 10^{-3}$$
$$= 1{\cdot}4 \cdot 10^{-12} + 1{\cdot}3 \cdot 10^{-7}[H^{\cdot}],$$
welche Beziehung die Bedingung für reine H_2O_2-Katalyse (Jodjodionenkatalyse) darstellt[1]).

Mithin ist
$$L = \frac{K_1 K_2 k_2}{k_1} = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-12},$$
$$(25^\circ;\ j = 0{\cdot}8)$$
$$\Lambda = \frac{K_1 \varkappa_2}{k_1} = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-7},$$
und da (25°) $k_1 = 0{\cdot}78$, $K_1 = 3 \cdot 10^{-13}$ [2]), $K_2 = (10^{-11})$ [3]) [4]), so ist
$$k_2 = (10^{11}),$$
$$\varkappa_2 = 3{\cdot}3 \cdot 10^5,$$
und demzufolge die Geschwindigkeitsgleichung für die Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffsuperoxyd und Hypojodit (unterjodige Säure):
$$v_2 = -\frac{d(JO')}{dt} = \frac{d(O_2)}{dt}$$
$$= [H_2O_2]\{(10^{11})[JO'] + 3{\cdot}3 \cdot 10^5 [HJO]\}$$
$$= [H_2O_2][HJO]\left\{3{\cdot}3 \cdot 10^5 + \frac{3{\cdot}6}{[H^{\cdot}]}\right\}$$
$$= [H_2O_2][JO']\{(10^{11}) + (10^{16})[H^{\cdot}]\}.$$

Die Reaktion zwischen Hypojodit und Wasserstoffsuperoxyd wird also durch $H^{\cdot}$-Ionen katalysiert, und der Mechanismus dieser Katalyse

---

1) Demnach ist die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds in „neutraler" Lösung gebunden an eine im Wege der Jodausscheidung sich automatisch einstellende Alkalität ($[OH']$), die sich, wie folgt, berechnet:
$$\frac{[H^{\cdot}]^2[J']^3}{[J_3']} = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-12} \cdot 1{\cdot}3 \cdot 10^{-3} \text{ (der zweite Term vernachlässigbar)}$$
$$= 10^{-28}\frac{[J']^3}{[J_3'][OH']^2};$$
mithin, da
$$[J_3'] \doteq \frac{[OH']}{2}, \qquad [OH'] \doteq [J']\sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-28}}{1{\cdot}4 \cdot 10^{-12} \cdot 1{\cdot}3 \cdot 10^{-3}}} = 4{\cdot}6 \cdot 10^{-5}[J'].$$
Auf Grund der von mir aufgestellten empirischen Formel gelangte ich seinerzeit zu gleicher Grössenordnung (Monatsh. Chem. 41, 405. 1920).

2) W. C. Bray und E. L. Connolly, J. Chem. Soc. London 33, 1485. 1911. Der Einfluss der ionalen Konzentration ist hierbei vernachlässigt.

3) A. Fürth, Z. Elektrochem. 28, 57. 1922.

4) Klammerung bedeutet „grössenordnungsgemäss".

liegt in der Parallelschaltung der über JO' und über HJO führenden Reaktionswege.

War auf diese Weise die Kinetik des Reaktionsweges (2) festgelegt, so erfolgte der Ansatz für Reaktionsweg (3) nach folgendem Schema in so weitgehendem Umfange, dass er aller Voraussicht nach die Erfahrung umfassen musste:

$$HJO + H^{\cdot} + J' \underset{k_3'}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_2O + J_2,$$

dazu parallel
$$\begin{cases} HJO + J' \underset{\varkappa_3'}{\overset{\varkappa_3}{\rightleftarrows}} OH' + J_2 \\ OH' + H^{\cdot} = H_2O \end{cases}$$

und
$$\begin{cases} JO' + J' + H_2O \underset{\gamma_3'}{\overset{\gamma_3}{\rightleftarrows}} 2\,OH' + J_2 \\ 2\,OH' + 2\,H^{\cdot} = 2\,H_2O. \end{cases}$$

Recht umständliche Durchrechnungen, die hier übergangen seien, galten der Frage nach einer geschwindigkeitmitbestimmenden Beteiligung von Trijodion; es konnte indessen kein Anzeichen einer solchen aufgedeckt werden.

Demzufolge ergeben sich für die einzelnen Partialgeschwindigkeiten die Ansätze:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1\,[H_2O_2]\,[J'], \\ v_2 &= [H_2O_2]\,\{k_2\,[JO'] + \varkappa_2\,[HJO]\}, \\ v_3 &= k_3\,[HJO]\,[H^{\cdot}]\,[J'] + \varkappa_3\,[HJO]\,[J'] + \gamma_3\,[JO']\,[J'], \\ v_3' &= [J_2]\,\{k_3' + \varkappa_3'\,[OH] + \gamma_3'\,[OH']^2\}; \end{aligned}$$

unter Einführung der oben definierten Konstanten wird

$$v_2 = [H_2O_2]\,[JO']\,\{L + \Lambda\,[H^{\cdot}]\}\,\frac{k_1}{K_1\,K_2} = N\,[H_2O_2]\,[JO'],$$

und unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbeziehung, der gegenläufige Geschwindigkeiten unterworfen sind:

$$v_3 = \frac{M}{K_1\,K_2}\,[JO']\,[J'],$$

$$v_3' = M\,\frac{[J_2]}{[H^{\cdot}]^2} = \overline{M}\,[J_2],$$

wo

$$M = k_3'\,[H^{\cdot}]^2 + K_\omega\,\varkappa_3'\,[H^{\cdot}] + K_\omega^2\,\gamma_3',$$

$$\overline{M} = \frac{M}{[H^{\cdot}]^2} \quad \text{und} \quad K_\omega = [H^{\cdot}]\,[OH'].$$

Die Stationaritätsbedingung

$$k_1\,[H_2O_2]\,[J'] + \overline{M}\,[J_2] = N\,[H_2O_2]\,[JO']_s + \frac{M}{K_1\,K_2}\,[JO']_s\,[J']$$

liefert für die (jeweils) (praktisch) stationäre Konzentration an HJO bzw. JO' ($[JO']_s$)

$$[JO']_s = \frac{k_1\,[H_2O_2]\,[J'] + \bar{M}\,[J_2]}{N\,[H_2O_2] + \frac{M}{K_1 K_2}\,[J']}$$

$$= \frac{(L + \Lambda\,[H^\cdot])\,k_1}{N}\;\frac{k_1\,[H_2O_2]\,[J'] + \bar{M}\,[J_2]}{(L + \Lambda\,[H^\cdot])\,k_1\,[H_2O_2] + M\,[J']}.$$

Hieraus ergibt sich für die Geschwindigkeit der Sauerstoff- bzw. Jodentwicklung:

$$\frac{d\,(O_2)}{dt} = v_2 = (L + \Lambda\,[H^\cdot])\,k_1\,[H_2O_2]\;\frac{k_1\,[H_2O_2]\,[J'] + \bar{M}\,[J_2]}{(L + \Lambda\,[H^\cdot])\,k_1\,[H_2O_2] + \bar{M}\,[H^\cdot]^2\,[J']}$$

$$\frac{d\,(J_2)}{dt} = v_3 - v_3' = \bar{M}\,k_1\,[H_2O_2]\;\frac{[H^\cdot]^2\,[J']^2 - (L + \Lambda\,[H^\cdot])\,[J_2]}{(L + \Lambda\,[H^\cdot])\,k_1\,[H_2O_2] + \bar{M}\,[H^\cdot]^2\,[J']}.$$

In diesen Gleichungen ist nur $\bar{M}$ unbekannt; dieses berechnet sich aus der Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung, welch letztere ich in meiner Experimentalarbeit verfolgt habe, zu

$$\bar{M} = k_3' + \frac{K_\omega \varkappa_3'}{[H^\cdot]} + \frac{K_\omega^2 \gamma_3'}{[H^\cdot]^2}$$

$$= (L + \Lambda\,[H^\cdot])\,k_1\,[H_2O_2]\;\frac{v_2 - k_1\,[H_2O_2]\,[J']}{(L + \Lambda\,[H^\cdot])\,k_1\,[H_2O_2]\,[J_2] - v_2\,[H^\cdot]^2\,[J']}.$$

Nach dieser Formel habe ich nun unter Einsetzung der oben erschlossenen Werte für L, Λ (und k_1) meine sämtlichen seinerzeitigen Versuche für die Anfangsgeschwindigkeit — ermittelt durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ [1]) — durchgerechnet. Die erhaltenen $\bar{M}$-Werte für $(Az') = 0{\cdot}4$ finden sich in Tabelle 2 vereinigt; die Versuche mit allzu hohem $[J']$ ($[J'] >$ etwa 0·06) scheiden aus, da hier ganz offenbar die Unsicherheit im numerischen Betrage der Trijodionenkonstante [Jakowkin [2])] eine allzu grosse Unsicherheit in dem Betrage von $[J_2]$ mit sich bringt [3]). In den Fällen reiner Katalyse (r. K.) werden Zähler und Nenner gleichzeitig Null; mit Annäherung an diesen „Umkehrpunkt" wird daher $\bar{M}$ naturgemäss nicht mehr mit hinreichender

---

1) Die Versuche sind im allgemeinen mit Überschuss an sämtlichen Reaktionspartnern gegenüber $[H_2O_2]$ unternommen worden; wo Extrapolation auf $t = 0$ umgangen werden muss, wurden die v_2 zugeordneten, mittleren Konzentrationen berechnet. 2) Vgl. E. Abel, loc. cit., S. 32. 3) Die Versuche mit $[H^\cdot] = 13{\cdot}35 \cdot 10^{-7}$ erwiesen sich sämtlich, offenbar infolge eines die $[H^\cdot]$-Bemessung betreffenden Versuchsfehlers, einigermassen entstellt; sie wurden daher in Tabelle 2 nicht mit aufgenommen.

Schärfe berechenbar; seine ungezwungene Einfügung in seinen sonstigen Mittelwert auch unter diesen Bedingungen ist in der Tabelle 2 durch ~ gekennzeichnet; herausfallende Versuche sind mit einem Fragezeichen versehen.

Tabelle 2.

Nr.	$10^7 \cdot [H^{\cdot}]$	$10^5 \cdot [H_2O_2]$	$10^5 \cdot [J']$	$10^5 \cdot [J_2]$	$10^2 \cdot \overline{M}$	
		Mole/Liter			Einzelwerte	Mittel
73	2·03	37	2980	98	14	
106	2·03	43·8	780	29	38	26
93	2·71	35·8	316	73	22	
74	2·71	49·3	2980	98	22	22
54	3·37	23	625	111	17	
105	3·37	27·9	426	110	16	
94	3·37	46·5	316	73	20	
55	3·37	30·5	1020	111	26	20
92	4·07	37·8	222	104	13	
119	4·07	48·5	79·5	27·8	18	
107	4·07	49·3	777	29	20	
95	4·07	49·3	313	74	19	
22	4·07	55·5	199	94	24	
26	4·07	81	2980	98	23	
24	4·07	66	1000	18	32	
25	4·07	68	2980	98	40	
23	4·07	57	304	60·5	26	24
75	5·42	78·5	2980	98	25	25
85	6·77	35	112	109	17	
120	6·77	40·3	492	128	16	
58	6·77	48·5	520	113	24	
96	6·77	50	312	76	(11)	
89	6·77	58	223	104	34	
121	6·77	55·5	673	108	23	
59	6·77	57	1040	107	17	
60	6·77	62	1580	116	17	
109	6·77	82	1020	111	27	
13	6·77	91·5	2980	98	36	
61	6·77	112·5	4670	111	?	
12	6·77	230	3010	23·5	26	
14	6·77	280	5970	48	30	25
108	8·13	52	783	28	39	
29	8·13	63	304	60·5	16	
28	8·13	65·5	198	95	17	
30	8·13	69	635	28	21	
31	8·13	90	990	18·5	26	24
97	10·15	53·5	313	75	(10)	
76	11·8	212	2980	98	~	
77	15·1	226·5	2980	98	23	23
38	16·3	67	785	27·5	26	
36	16·3	167·5	302	61	26	
37	16·3	195·5	633	28	25	
39	16·3	279	990	18·5	r. K.	26
78	20·3	256	2980	98	19	
124	20·3	267·5	2020	38	25	23
118	27·1	29·3	565	108	19	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	$10^7 \cdot [H^{\cdot}]$	$10^5 \cdot [H_2O_2]$	$10^5 \cdot [J']$	$10^5 \cdot [J_2]$	$10^2 \cdot \overline{M}$	
		Mole/Liter			Einzelwerte	Mittel
84 I	27·1	32·9	14·4	108·6	17	
131	27·1	43·3	—	—	28	
84 III	27·1	43·5	28·4	110	22	
87	27·1	44	114	109	28	
117	27·1	62·5	420	114	38	
40	27·1	50·5	316	74	22	
110	27·1	140·5	1610	111	~	
123	27·1	154·5	1120	90	~	
69	27·1	157·5	1610	111	~	
122	27·1	161	1040	107	~	
68	27·1	167·5	1010	113	~	
70	27·1	223·5	3075	114	?	
43	27·1	266·5	2980	98	36	
41	27·1	720	785	27·5	r. K.	
42	27·1	2640	785	27·5	r. K.	28
77	33·8	226·5	2980	98	(13)	—
103	40·6	37·4	315	116	20	
44	40·6	185·5	198	94	24	
45	40·6	415	151·5	61	24	
47	40·6	1395	993	18·3	?	23
98	54·2	46·3	315	74	17	17
80	67·7	294·5	2980	98	(11)	
99	67·7	842·5	315	73	38	38
84 II	81·3	37	14·4	108·6	32	
104	81·3	37·7	315	116	?	
84 IV	81·3	48	28·4	110	43	
88	81·3	48·8	110	112	~	
11	81·3	62·5	610	117	?	
91	81·3	65	107·5	113	?	
49	81·3	265	302	61·5	30	
48	81·3	332·5	199	107	24	
10	81·3	1150	632	28·5	29	
50	81·3	1595	990	187	57	36
100	95·0	2265	311	76	(80)	—
81	101·5	28·3	2980	98	18	18
132	108·4 [1]	45	—	—	37	37
					Mittel:	26

Man erkennt, dass sich $\overline{M}$ so gut konstant erweist, als in Anbetracht der Schwierigkeit der experimentellen Bestimmungen — wie dies schon seinerzeit hervorgehoben wurde — und der nicht ganz auszuschaltenden Unsicherheit der Berechnung [Extrapolation, Zugrundelegung zweier aus der gleichen Versuchsserie stammender Zahlenwerte von Konstanten (L und Λ)] nur erwartet werden kann.

[1]) Die Versuche Nr. 82 mit $[H^{\cdot}] = 271$ und Nr. 133 mit $[H^{\cdot}] = 433·6 \cdot 10^{-7}$ entziehen sich der Durchrechnung, da ihre Genauigkeit notwendigerweise nur eine ganz ungenügende sein kann.

Insbesondere zeigt sich kein irgendwie merklicher Gang mit der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, so dass also die $\varkappa_3'$ und γ_3' enthaltenden Terme in dem hier in Betracht kommenden $H^{\cdot}$-Ionenbereich gegenüber k_3' praktisch verschwinden und

$$\overline{M} = k_3' = \text{(im Mittel) } 0{\cdot}26 \quad (25^{\circ};\ j = 0{\cdot}8)$$

ist. Zu nahezu übereinstimmendem Betrage für k_3' gelangt man, wenn man (für gleiches $[J_2]$) die Geschwindigkeit v_2 auf $[J'] = 0$ extrapoliert; dann wird nach den Beziehungen S. 168

$$(v_2)_{[J']=0} = \left(\frac{d\,(O_2)}{dt}\right)_{[J']=0} = \overline{M}\,[J_2],$$

welche Geschwindigkeit die der reinen Wasserstoffsuperoxyd-Jodreaktion darstellt, die also unabhängig von der H_2O_2- und

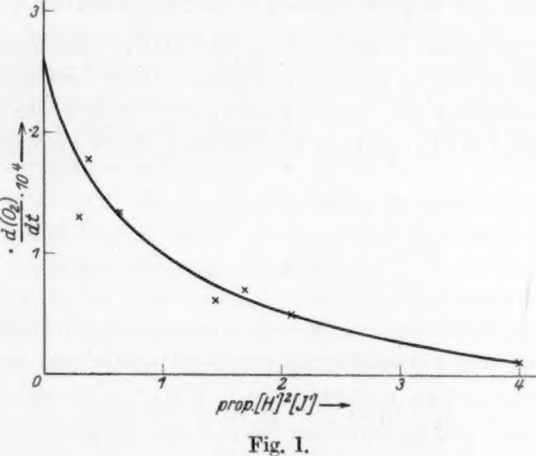


Fig. 1.

$H^{\cdot}$-Konzentration, bloss proportional der J_2-Konzentration ist. Sonach ist

$$\overline{M} = k_3' = \frac{(v_2)_{[J']=0}}{[J_2]}.$$

In Fig. 1 ist diese Extrapolation für $[J_2]$ gleich 0·00110 durchgeführt, indem an der Hand einer Reihe mit sehr geringem $[J']$ durchgeführter Versuche $\frac{d(O_2)}{dt}$ gegenüber prop. $[H^{\cdot}]^2[J']$ aufgetragen ist[1]); man erhält ungezwungen

[1]) Diese Darstellungsart empfiehlt sich, weil bei den betreffenden Versuchen wohl $[H^{\cdot}]$, kaum aber $[H_2O_2]$ variierte.

$$k_3' = \frac{2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}}{1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}} = 0{\cdot}24$$

als den Geschwindigkeitskoeffizienten der — exakt natürlich nicht verifizierbaren, weil an dauernde Jodidfreiheit gebundenen — reinen H_2O_2-J_2-Reaktion, deren Mechanismus also mit dem der Jodhydrolyse zusammenfällt:

$$J_2 + H_2O \overset{0{\cdot}25^{1)}}{\rightarrow} H^{\cdot} + J' + HJO,$$

gefolgt in gleichem Tempo von den parallel geschalteten Folgereaktionen

$$HJO + H_2O_2 \xrightarrow{3{\cdot}3 \cdot 10^5} H^{\cdot} + J' + H_2O + O_2$$

und

$$\begin{cases} HJO \rightleftarrows JO' + H^{\cdot} \\ JO' + H_2O_2 \xrightarrow{(10^{11})} J' + H_2O + O_2 \end{cases}$$

in Brutto: $J_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,J' + O_2$.

So führt denn die Untersuchung der H_2O_2-J_2-Reaktion zur Aufdeckung der Hydrolysegeschwindigkeit von Jod und in weiterer Folge zur Ermittlung der Geschwindigkeit der Jodentbindung aus Hypojodit (unterjodige Säure) und Jodwasserstoffsäure. Denn da

$$\frac{k_3'}{k_3} = K_1 = 3 \cdot 10^{-13} \quad (25^{\circ}),$$

so ist

$$k_3 = \frac{0{\cdot}25}{3 \cdot 10^{-13}} = 8 \cdot 10^{11} \quad (25^{\circ};\ j^{2)} = 0{\cdot}8).$$

Der — beiderseitige — Mechanismus der Jodhydrolyse deckt sich mit der Formulierung der Bruttogleichung

$$J_2 + H_2O \underset{8 \cdot 10^{11}}{\overset{0{\cdot}25}{\rightleftarrows}} H^{\cdot} + J' + HJO,$$

so dass also bei 25° und der ionalen Konzentration von rund 0·8 die Kinetik der Jodhydrolyse bzw. ihrer inversen Reaktion der Differentialgleichung folgt (Symbole Mole pro Liter, Zeit in Minuten):

$$\mp \frac{d(J_2)}{dt} = \pm\, 0{\cdot}25\,[J_2] \mp 8 \cdot 10^{11}\,[HJO]\,[H^{\cdot}]\,[J'].$$

Dies ist insofern bemerkenswert, als aus dem Gesagten hervorgeht, dass unter den hier betrachteten Bedingungen in massgeblicher Weise Jod weder mit Hydroxylion (vielmehr bloss mit H_2O), noch unterjodige Säure mit Jodion (vielmehr bloss mit Jodwasserstoffsäure

---

1) Mittelwert. 2) Auf den Einfluss der ionalen Konzentration auf K_1 ist allerdings hierbei keine Rücksicht genommen; vgl. S. 166, Anm. 2.

bzw. mit $H^{\cdot} + J'$) reagiert. Was die Sicherheit der Zahlenwerte dieser Jodhydrolysekonstanten betrifft, so mag ihr exakter Betrag immerhin vielleicht noch einer gewissen Abänderung fähig sein [vgl. Tabelle 2[1])], ihre Grössenordnung (10^{-1} bzw. 10^{12}[2])) steht wohl aber ausser Zweifel. Die genannten Daten sind aus Versuchen gewonnen, bei denen $[J_2]$ im Verhältnis von etwa 1 : 7, $[H^{\cdot}]$ im Verhältnis 1 : 95, $[J']$ im Verhältnis 1 : 700, H_2O_2 im Verhältnis 1 : 115[2]) variierte.

Bei von 0·4 norm. verschiedenem Natriumacetatgehalt — also bei anderen ionalen Gehalten — liegt im Grunde genommen nicht reichlich genug Versuchsmaterial vor, um mit gleicher Zuverlässigkeit die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Teilreaktionen herausschälen zu können. Immerhin lässt sich in die Veränderlichkeit des $(L + \Lambda [H^{\cdot}])$-Terms mit der ionalen Konzentration vielfach dadurch ein geeigneter Einblick gewinnen, dass bei Annäherung an reine Katalyse ($\varkappa \sim 2$) mit dem Zähler in dem Ausdruck für $\overline{M}$ (S. 168) gleichzeitig auch dessen Nenner verschwinden muss, so dass sich $L + \Lambda [H^{\cdot}]$ unschwer eingrenzen lässt; eine Aufteilung auf L und Λ bleibe unversucht, da hierfür $[H^{\cdot}]$ nicht hinreichend weit variiert erscheint; doch wird man, wenigstens wenn man die an 0·4 norm. Acetatlösungen gemachten Erfahrungen übertragen darf, den wesentlichen Anteil dieser Veränderung auf Lasten von L setzen dürfen, zumal $[H^{\cdot}]$ im allgemeinen auf niedrigem Niveau gehalten ist[3]).

Auf diese Weise findet sich in Tabelle 3 innerhalb eines Acetatintervalls von 0·1 bis 4·0 norm. $L + \Lambda [H^{\cdot}]$ aus Versuchen mit $\varkappa \sim 2$ ermittelt und aus dieser Ermittlung k_3' jeweils für die übrigen Versuche berechnet. $L + \Lambda [H^{\cdot}]$, also jedenfalls L und wohl auch Λ, steigt stark mit steigender ionaler Konzentration (vgl. Fig. 2); auf die ionale Konzentration $j = 0$ extrapoliert, ergibt sich $L_{j=0} \doteq 0{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$.

Was die Veränderung von k_3', also die der Hydrolysegeschwindigkeit des Jods mit der ionalen Konzentration betrifft, so zeigt Tabelle 3, dass diese unter den gleichen Bedingungen nur eine relativ geringfügige ist, ja ich möchte auf Grund des vorliegenden Materials die Frage offen lassen, ob die in der Tabelle zum Ausdruck kommende Erhöhung ihres Zahlenwertes überhaupt reell ist[4]); jedenfalls bleibt k_3'

---

[1]) Vgl. S. 172, Anm. 2. [2]) Mit Einbeziehung der S. 179 angeführten Durchrechnung ist die Variation von $[H_2O_2]$ natürlich noch eine grössere. [3]) Diese Erwägung mag auch den hier eingeschlagenen Vorgang, die einzelnen, noch von $[H^{\cdot}]$ abhängigen Terme gegeneinander in Vergleich zu setzen, rechtfertigen. [4]) Es ist unter anderem zu bedenken, dass $[H^{\cdot}]$ durchwegs klassisch berechnet wurde.

im Bereich der Grössenordnung 10^{-1}; die Nichtbeteiligung von Ionen in der Richtung $J_2 + H_2O_2 \rightarrow$ würde dieses Ergebnis nicht unplausibel erscheinen lassen.

Tabelle 3.

Nr.	(Az')	$10^7 \cdot [H^\cdot]$	$10^5 \cdot [H_2O_2]$	$10^5 \cdot [J']$	$10^5 \cdot [J_2]$	$10^{12} \cdot (L + \Lambda [H^\cdot])$		$10^2 \cdot k_3'$
			Mole/Liter			Einzelwerte	Mittel	
136	0·01	8·0	154·5	2980	98	0·55	—	—
137	0·10	8·04	176	2980	98	0·74		—
139	0·10	14·95	200	2980	98	<1·1		–
138	0·10	10·3	248	2980	98	0·69	0·6	—
142	0·80	11·8	261	2980	98	>2·5		—
143	0·80	15·0	211	2980	98	2·8	2·8	—
141	0·80	3·55	120·5	2980	98	—	—	38
148	2·0	35·1	160	2980	98	10·0	10·0	—
156	2·0	7·5	120	3040	76	—	—	40
155	2·0	7·5	141·5	3040	38	—	—	110
146	2·0	3·98	154	2980	98	—	—	80
154	·2·0	7·5	168	3010	19·5	—	—	73
157	2·0	35·1	173	3020	39	—	—	~
149	2·0	4·57	176	2980	98	—	—	52
147	2·0	4·54	241	2980	98	—	—	90
162	3·0	35·1	191	3050	78	23	23	—
158	3·0	7·5	107·5	3010	19·6	—	—	79
160	3·0	7·5	117	3050	78	—	—	64
159	3·0	7·5	117	3030	39	—	—	88
161	3·0	35·1	167	3000	19·5	—	—	~
152	4·0	78·5	229·5	2980	98	38	38	—
163	4·0	7·5	102	3010	19·5	—	—	(230)[1]
164	4·0	7·5	114·5	3040	38	—	—	(175)[1]
150	4·0	11·35	166	2980	98	—	—	90
151	4·0	22·7	173·5	2980	98	—	—	38
						interpoliert[2]		
140	0·7	8·7	225	2980	98	2·2	—	55
144	1·0	6·82	250	2980	98	3·9	—	60
145	1·65	5·02	174	2980	98	7·1	—	53

Wenden wir uns schliesslich den detaillierten und allgemeinen Geschwindigkeitsgleichungen für die Kinetik des Reaktionenspieles bei Zusammenbestehen von Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion zu, so erkennt man, dass dieses Reaktionsgetriebe von recht komplizierten Beziehungen beherrscht ist, die sich natürlich nunmehr unschwer aufstellen lassen. Um diese Beziehungen durch Einführung des Essigsäure-Acetat-$H^\cdot$-Iongleichgewichts und des Jod-Jodion-

[1]) Diese beiden Versuche mit von den beiden anderen dieser Gruppe wesentlich verschiedenem J_2-Gehalt dürften in Anbetracht der Unsicherheit des Zahlenwerts der Trijodionenkonstante in derartig hochkonzentrierten Lösungen wohl auszuschalten sein (vgl. S. 168). [2]) Nach Fig. 2.

Trijodiongleichgewichts nicht noch mehr zu komplizieren, sei vorausgesetzt, dass jeweils im Versuchsumfang das Verhältnis β bzw. γ bzw. δ[1]) von $[H^{\cdot}]$ zu $(H^{\cdot})$, bzw. von $[J']$ zu (J'), bzw. von $[J_3']$ zu (J_2) praktisch umgeändert bleibt. Dann gelten, wenn die Anfangskonzentrationen (Mole/Liter) von $[H_2O_2]$, $(H^{\cdot})$, (J') und (J_2) bzw. a, b, c und d, die zur Zeit t entwickelten Mole/Liter O_2 bzw. J_2 x bzw. y sind, so dass

$$[H_2O_2]_t = a - 2x - y,$$

$$(H^{\cdot})_t = b - 2y, \quad (J')_t = c - 2y, \quad (J_2)_t = d + y,$$

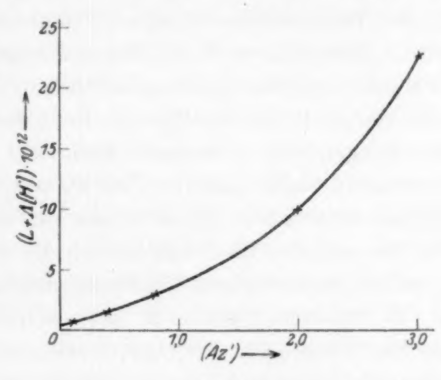


Fig. 2.

für den Reaktionsablauf die simultanen Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 (L + \Lambda \beta (b - 2y))(a - 2x - y)}{\gamma (c - 2y)} \cdot \frac{k_1 \gamma^2 (a - 2x - y)(c - 2y)^2 + k_3' K_J \delta (d + y)}{k_1 (L + \Lambda \beta (b - 2y))(a - 2x - y) + k_3' \beta^2 \gamma (b - 2y)^2 (c - 2y)},$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1 k_3' (a - 2x - y)}{\gamma (c - 2y)} \cdot \frac{\beta^2 \gamma^3 (b - 2y)^2 (c - 2y)^3 - (L + \Lambda \beta (b - 2y)) K_J \delta (d + y)}{k_1 (L + \Lambda \beta (b - 2y))(a - 2x - y) + k_3' \beta^2 \gamma (b - 2y)^2 (c - 2y)},$$

wobei sich x als Funktion von y bestimmt durch

$$\frac{dx}{dy} = \frac{L + \Lambda \beta (b - 2y)}{k_3'} \cdot \frac{k_1 \gamma^2 (a - 2x - y)(c - 2y)^2 + k_3' K_J \delta (d + y)}{\beta^2 \gamma^3 (b - 2y)^2 (c - 2y)^3 - (L + \Lambda \beta (b - 2y)) K_J \delta (d + y)}.$$

---

[1]) γ und δ sind durch das Trijodiongleichgewicht (K_J) miteinander verknüpft.

dy und hiermit y ist positiv oder negativ je nach dem Vorzeichen der im Zähler von $\frac{dy}{dt}$ auftretenden Differenz.

Angesichts derartig verwickelter Formeln für den zeitlichen Ablauf einer scheinbar so einfachen, geradezu als typisch bimolekular angesehenen Reaktion, wie es die zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoffsäure ist ($d = 0$), ist es vielleicht nicht unangebracht, sich dessen bewusst zu werden, mit welch richtigem — ich möchte sagen — Takt die klassische chemische Kinetik ans Werk ging, als sie an Hand typischer Beispiele das kinetische Reaktionsbild, unbeirrt von einzelnen Details, zielsicher entwarf. Denn rückschauend erkennt man, dass es vom Standpunkt der wissenschaftlichen Ökonomie in der Tat nur angemessen war, z. B. bei der H_2O_2-J'-Reaktion die Aufhellung der kleinen Abweichungen von strenger Bimolarität, die hier schon frühzeitig bekannt waren, einer späteren Zeit zu überlassen mit ihrer dank der Fülle zwischenzeitlicher Erfahrungen um so vieles erleichterten Arbeit. Auf der anderen Seite möchte ich die Frage, ob es sich überhaupt lohnt, selbst geringfügigen Unstimmigkeiten nachzugehen, durchaus bejahen; in unserem Falle z. B. sind es diese kleinen Unstimmigkeiten, die den Schlüssel zur H_2O_2-J_2-Reaktion geben, woselbst sie die massgeblichen Faktoren werden; und sie führen unter anderem in weiterer Folge zur Ermittlung von Mechanismus und Geschwindigkeit der Jodhydrolyse, also zur Blosslegung einer gewiss wichtigen, für die Gesamtkinetik des Jods, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, massgeblichen Konstante, die ansonsten nicht so leicht hätte gewonnen werden können.

Es bleibt zu diskutieren, wie sich die erhaltenen Beziehungen — zunächst qualitativ — mit den empirischen Ergebnissen meiner seinerzeitigen Arbeit vereinen. Ich fasste diese hinsichtlich ihres seltsamsten Verhaltens, der $H^{\cdot}$-Ionenabhängigkeit, dahin zusammen, dass „die Potenz, mit welcher $[H^{\cdot}]$ in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, innerhalb des zugänglichen Messbereichs zwischen -1 und -2 liegt und zwar derart, dass der absolute Betrag dieser Potenz mit steigendem J'-Gehalte ansteigt“. Es war das eigentümliche Junktim zwischen der Ordnung in bezug auf $H^{\cdot}$ und dem J'-Niveau, das sich in besonders auffälliger Weise darbot, und das das experimentelle Material so ausgedehnt werden liess. Unsere obige Gleichung für die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung, an der die Reaktion verfolgt worden ist, löst das Rätsel: man erkennt unmittelbar, dass die

Ordnung in bezug auf $[H^{\cdot}]$ zwischen 0 und — 2 gelegen ist, je nach dem numerischen Überwiegen des ersten[1]) Nennerterms gegenüber dem zweiten, und dass der absolute Betrag dieser Ordnung mit steigendem J'-Gehalt ansteigen muss, entsprechend dem im gleichen Sinne ansteigenden Verhältnis zwischen dem $[H^{\cdot}]$ enthaltenden und dem ihm additiven Gliede. Steht also all dies in bestem Einklang mit dem damals Gesagten, so beruhte freilich eine zweite Folgerung oder — richtiger — eine Voraussetzung des damaligen Ansatzes auf einer Täuschung. Der sichergestellte experimentelle Befund, dass sowohl die Jodionen- als auch die Jodjodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds streng proportional seiner Konzentration verläuft, ein Befund, der eine „selbstverständliche" Folgerung aus der (scheinbaren) Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und H_2O_2-Gehalt bei der H_2O_2-HJ-Reaktion zu sein und umgekehrt diese nachgerade ausser Zweifel zu setzen schien, verleitete zu dem wohl naheliegenden Ansatz ebensolcher Proportionalität auch bei beliebigen Konzentrationsbedingungen; die Tatsache, dass dieser Ansatz zu einer, wie wohl gesagt werden darf, wirklich vorzüglichen Konstanz der aus ihm errechneten „Konstanten" führte, trug das ihrige dazu bei, ihn experimentell gesichert zu wähnen. Es mag diese eigenartige Bewandtnis ein klein wenig zur Vorsicht mahnen, dass selbst einer sehr guten Konstanz bei sehr weiter Variation der Versuchsbedingungen — infolge Zusammentreffens gegenläufiger Faktoren, die kompensierend wirken — nicht immer eine gegenständliche Bedeutung zuzukommen braucht. In Wirklichkeit ist, wie die Formeln zeigen, die Abhängigkeit zwischen Geschwindigkeit und Wasserstoffsuperoxydgehalt eine sehr viel verwickeltere und zwar für die Sauerstoff- und für die Jodentbindung, eine verschiedene; angenäherter Proportionalität strebt erstere erst bei (relativ) grossem $[H_2O_2]$ und $[J']$ und kleinem $[H^{\cdot}]$ und $[J_2]$ zu, letztere bei (relativ) grossem $[H^{\cdot}]$ und $[J']$ und kleinem $[H_2O_2]$.

Die **Sonderfälle** reiner H_2O_2-Katalyse, praktisch reiner H_2O_2-HJ- und praktisch reiner H_2O_2-J_2-Reaktion sind aus den gewonnenen allgemeinen Gleichungen unmittelbar erhältlich, am einfachsten wohl über die sich leicht ergebende allgemeine Beziehung

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = k_1 [J'][H_2O_2],$$

[1]) $A[H^{\cdot}]$ spielt gegenüber L in dem untersuchten $H^{\cdot}$-Ionenbereich nur eine untergeordnete Rolle.

wonach also die Differenz zwischen der jeweiligen Zunahme an Sauerstoff und der jeweiligen Abnahme an Jod der jeweiligen Jodion- und Wasserstoffsuperoxydkonzentration proportional ist. Da bei reiner H_2O_2-Katalyse y und daher auch $\frac{dy}{dt}$ dauernd Null ist, wird

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \gamma c (a - 2x) \quad \text{oder} \quad \frac{d\xi}{dt} = 2 k_1 \gamma c (a - \xi),$$

wenn ξ die der Zeit t zugeordnete Abnahme an Molen/Liter H_2O_2 bedeutet — die wohlbekannte Gleichung der BREDIGschen Jodionenkatalyse.

Von den beiden Grenzfällen lässt sich die H_2O_2-HJ-Reaktion nur bei hinreichend schneller und vollständiger Entfernung des Jods, die H_2O_2-J_2-Reaktion, wie bereits auseinandergesetzt, exakt überhaupt nicht realisieren[1]). Für die erstere ist wegen $x \doteq 0$, $\frac{dx}{dt} \doteq 0$

$$\frac{dy}{dt} \doteq k_1 \gamma (c - 2y)(a - y) \quad \text{oder} \quad \frac{d\xi}{dt} \doteq k_1 \gamma (c - 2\xi)(a - \xi),$$

das ist die viel benutzte bimolare Geschwindigkeitsgleichung für $H_2O_2 + HJ$, für letztere ist wegen

$$x \doteq -y, \quad \frac{dx}{dt} \doteq -\frac{dy}{dt}, \quad \frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} \doteq 0 \doteq k_1 [J'][H_2O_2],$$

d. h., das Reaktionenspiel ordnet sich um so angenäherter im Sinne der Stöchiometrie (II), der reinen H_2O_2-J_2-Reaktion, je kleiner die H_2O_2- und die J'-Konzentration ist.

Die Integration der Differentialgleichungen vereinfacht sich ganz ungemein, wenn H_2O_2 in bezug auf alle übrigen Reaktionspartner in so erheblichem Unterschusse zugegen ist, dass die Gehalte der letzteren während des Reaktionsverlaufs als konstant angesehen werden können. Dann lässt sich die Integration unschwer durchführen, und man erhält:

$$\frac{k_3'}{k_1}[H^\cdot]^2[J'] \ln \frac{a}{A e^{-2Cy} - B} - (L + \Lambda [H^\cdot])\, y =$$
$$= k_3' \{[H^\cdot]^2 [J']^2 + (L + \Lambda [H^\cdot]) [J_2]\}\, t$$

$$2x = A(1 - e^{-2Cy}) - y,$$

wo $$A = a + \frac{k_3'}{2k_1} \frac{[H^\cdot]^2 [J']^2 + (L + \Lambda [H^\cdot]) [J_2]}{(L + \Lambda [H^\cdot]) [J']}$$

[1]) Vgl. S. 172.

$$B = A - a = \frac{k_3'}{2\,k_1}\,\frac{[H^{\cdot}]^2[J']^2 + (L + \Lambda\,[H^{\cdot}])\,[J_2]}{(L + \Lambda\,[H^{\cdot}])\,[J']}$$

$$2\,C = 2\,\frac{k_1}{k_3'}\,\frac{(L + \Lambda\,[H^{\cdot}])\,[J']}{[H^{\cdot}]^2[J']^2 - (L + \Lambda\,[H^{\cdot}])\,[J_2]}.$$

Nach dieser integrierten Formel habe ich eine Anzahl derjenigen meiner Versuche berechnet, bei denen die dieser Integration zugrunde liegenden Voraussetzungen wenigstens annähernd zutrafen. Freilich wirken sich die während des Reaktionsablaufs auftretenden Konzentrationsänderungen an Jod, Jodid und Säure selbst bei Überschuss der Partner dadurch merklich aus, dass sie die Geschwindigkeit zwangsläufig gleichsinnig beeinflussen, sich also in ihrer Wirkung addieren, wobei sich über die stöchiometrischen Veränderungen von (J_2) und (J') noch die aus der Einstellung in das

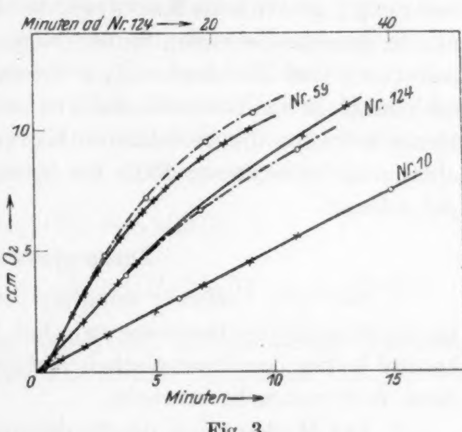


Fig. 3.

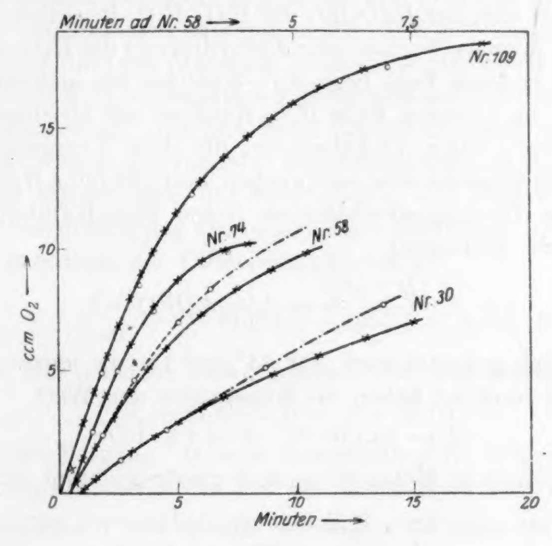


Fig. 4.

Trijodiongleichgewicht herrührenden Konzentrationsverschiebungen superponieren[1]). Figg. 3 und 4 geben für einige Versuche den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffentwicklung wieder, wie er gefunden (×; ausgezogene Kurve) und wie er unter den genannten Vereinfachungen berechnet (○; gestrichelte Kurve) wurde. Die Abweichungen liegen durchaus im vorauszusehenden Sinne, indem sich die Sauerstoffentwicklung selbsttätig bei Jodverbrauch bremst, bei Jodentwicklung beschleunigt; in der Tat verlaufen dort, wo nicht praktische Übereinstimmung herrscht, die berechneten Kurven im ersteren Falle ein wenig oberhalb, im letzteren Falle ein wenig unterhalb der experimentell gefundenen.

Zusammenfassung.

1. Die vom Verfasser seinerzeit ausführlich experimentell untersuchte Kinetik der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jod konnte bisher der theoretischen Aufklärung nicht zugeführt werden; diese wird nunmehr erbracht.

2. Der Mechanismus des Reaktionenspieles zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion führt, wie vorauszusehen, über Hypojodit, woselbst sich der Reaktionsweg gabelt, und zwar derart, dass diese Reaktionsstelle, je nach den Konzentrationsverhältnissen, entweder Ausgangspunkt oder Endpunkt dieser Gabelung wird. Im ersteren Falle schaltet sich der *HJO-HJ-* die HJO-H_2O_2-Reaktion, im zweiten Falle ihrem inversen Verlauf (der Jodhydrolyse) die H_2O_2-J'-Reaktion parallel; im ersteren Falle liegt H_2O_2-Katalyse mit gleichzeitiger Jodentbindung, im letzteren Falle H_2O_2-Katalyse mit gleichzeitigem Jodverbrauch vor; unter Verhältnissen, die dem Übergange zwischen diesen beiden Möglichkeiten entsprechen, herrscht reine H_2O_2-Katalyse.

3. Diese Übergangsverhältnisse (reine H_2O_2-Katalyse) sind geknüpft an die Bedingung

$$\frac{[H^{\cdot}]^2\,[J']^2}{]J_2]} = L + \Lambda\,[H^{\cdot}],$$

die theoretisch gedeutet wird; für 25° und für die ionale Konzentration (j) von rund 0·8 haben die Konstanten den Wert

$$L = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-12};\quad \Lambda = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-7}.$$

[Konzentrationen in Molen (Gramm-Formelgewichten) pro Liter].

---

1) Für $[H^{\cdot}]$ würde bei Abwesenheit eines grossen Überschusses an Acetat Analoges gelten.

4. Mit steigender ionaler Konzentration steigt deren numerischer Betrag.

5. Nur bei reiner H_2O_2-Katalyse steht unterjodige Säure mit ihren Partnern $H^\cdot$, J' und J_2 im (thermodynamischen) Gleichgewicht; ansonsten stellt sie sich mit grosser Geschwindigkeit in ein stationäres (quasistationäres) Konzentrationsniveau ein, dessen Lage gegeben ist durch die Bedingung jeweils gleichen „Zu- und Abflusses".

6. Kinetik und Mechanismus der Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffsuperoxyd und Hypojodit (unterjodige Säure) werden ermittelt; ihre Geschwindigkeit folgt der Differentialgleichung

$$-\frac{d(JO')}{dt} = \frac{d(O_2)}{dt} = [H_2O_2]\{k_2[JO'] + \varkappa_2[HJO]\}$$
$$= [H_2O_2][HJO]\left\{\varkappa_2 + \frac{k_2^*}{[H^\cdot]}\right\} = [H_2O_2][JO']\{k_2 + \varkappa_2^*[H^\cdot]\};$$

sie wird also durch $H^\cdot$-Ionen katalysiert (Mechanismus: Parallelschaltung der Reaktionswege über JO' und HJO). Für 25° und $j = 0{\cdot}8$ sind die Zahlenwerte:

$$k_2 \sim 10^{11};\quad \varkappa_2 = 3{\cdot}3 \cdot 10^5;\quad k_2^* = 3{\cdot}6;\quad \varkappa_2^* \sim 10^{16}.$$

(Zeit in Minuten).

7. Die allgemeinen simultanen Differentialgleichungen für den Reaktionsablauf beim Zusammenbestehen von Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion werden aufgestellt (vgl. S. 168 und 175) und diskutiert; die Sonderfälle (an praktisch dauernde Jodfreiheit gebundener) praktisch reiner H_2O_2-HJ- und (an praktisch dauernde Jodidfreiheit gebundener) praktisch reiner H_2O_2-J_2-Reaktion ergeben sich aus ihnen als Grenzfälle.

8. Zusammenhalt zwischen dieser Reaktionskinetik und dem vom Verfasser seinerzeit gewonnenen experimentellen Material führt zu Kinetik und Mechanismus der Jodhydrolyse und ihres inversen Vorgangs, der Jodentwicklung aus unterjodiger Säure und Jodwasserstoffsäure; sie unterliegt der Differentialgleichung

$$\mp\frac{d(J_2)}{dt} = \pm k_3'[J_2] \mp k_3[HJO][H^\cdot][J'],$$

so dass ihr Mechanismus zusammenfällt mit dem durch die Bruttogleichung

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows H^\cdot + J' + HJO$$

ausgedrückten Vorgang. In dem untersuchten $H^\cdot$-Ionenbereich (10^{-7} bis 10^{-5}) reagiert also weder Jod bei seiner Hydrolyse merklich mit OH'-Ion, sondern wesentlich nur mit H_2O, noch unterjodige Säure bei ihrer Umsetzung mit HJ merklich mit J' allein, sondern wesentlich

nur mit $H^{\cdot} + J'$ (bzw. mit HJ). Eine geschwindigkeitmitbestimmende Rolle von Trijodion ist nicht nachweislich.

Für 25° und $j = 0{\cdot}8$ ist der Zahlenwert des Geschwindigkeitskoeffizienten der Jodhydrolyse:

$$k_3' \sim 10^{-1},$$

oder enger gefasst, in kritischer Bewertung aller Ergebnisse:

$$k_3' = 0{\cdot}25;$$

demzufolge ist im Zusammenhalt mit der Hydrolysenkonstante des Jods

$$k_3 \sim 10^{12},$$

oder enger gefasst, in kritischer Bewertung aller Ergebnisse

$$k_3 = 0{\cdot}8 \cdot 10^{12}.$$

9. Veränderte ionale Konzentration (Intervall $j = 0{\cdot}02$ bis etwa 8·0) lässt die Grössenordnung (10^{-1}), vielleicht im übrigen auch den Zahlenwert von k_3' unverändert.

10. Für den Fall, dass die Gehalte sämtlicher Reaktionspartner in so grossem Überschusse zugegen sind gegenüber dem Gehalt an H_2O_2, dass während des Reaktionsablaufs praktisch nur letzterer variiert, vereinfacht sich die Integration der gewonnenen Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit sehr erheblich. Die unter dieser Voraussetzung integrierten Gleichungen werden an der Hand des experimentellen Materials geprüft und vollauf bestätigt gefunden.

Wien, Techn. Hochschule, Institut f. physikal. Chemie.

Zur Existenz der Volmerschen Adsorptionsschicht.

Von

Fr. Moll.

(Aus dem Hauptlaboratorium Ludwigshafen a. Rh. der I. G. Farbenindustrie A. G.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 28.)

Volmer bewies das Vorhandensein einer leicht beweglichen Adsorptionsschicht eigener Moleküle auf Kristalloberflächen an dem Beispiel des Benzophenons[1]). Mit demselben Körper konnte er ebenfalls die Diffusion der auf einer Glasplatte adsorbierten Molekel nachweisen und messen[2]).

Wir hatten im Verlaufe unserer Arbeiten Interesse an der Feststellung, ob diese Adsorptionsschicht auch bei anderen Körpern vorhanden sei, bzw. sich feststellen liesse. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei Volmer beschrieben, doch stand uns für die Ausführung ein Mikromanipulator zur Verfügung. Die Kristallnadeln wurden an Glasstäbchen angeschmolzen, die mittels des einen Arbeitsstativs geführt wurden, das andere Arbeitsstativ diente zur Führung der Quecksilbertropfvorrichtung. Die Beobachtung geschah bei 90facher Vergrösserung.

Das Vorhandensein der Adsorptionsschicht konnten wir feststellen bei folgenden Körpern: Phthalsäureanhydrid, Cumarin und Diphenylmethan. Die Aufnahmen zeigen einen Versuch mit Phthalsäureanhydrid, und zwar:

1. vor Beginn des Versuchs, der erste Tropfen Quecksilber haftet an dem Kristall,
2. nach 30 Minuten,
3. nach 60 Minuten.

Negativ verlief der Versuch bei Paraffin und bei Cetylalkohol. Wie wir ebenfalls feststellen konnten, liegt dies daran, dass beide Körper sich in der Quecksilberoberfläche nicht ausbreiten.

Es lässt sich also aus diesem negativen Befund nicht auf das Fehlen der Adsorptionsschicht schliessen.

Wir fanden während dieser Untersuchung auch eine andere Methode, mittels deren sich sowohl das Vorhandensein der Adsorptions-

[1]) Z. Physik 35, 170. 1925. [2]) Z. physikal. Chem. 119, 46. 1925.

schicht, als auch die eingangs erwähnte Diffusion der auf der Glasplatte adsorbierten Molekel nachweisen liess.

Die zwischen gekreuzten Nicols zu beobachtende Interferenzfarbe einer genügend dünnen Schicht von Benzophenon wird beim Vorbei-

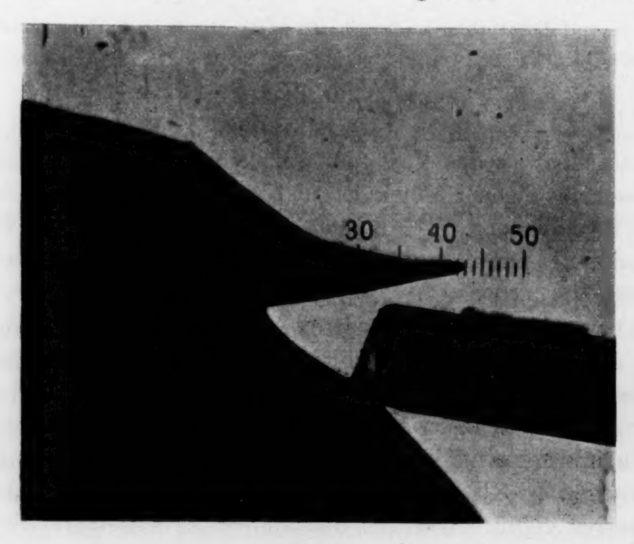


Fig. 1.

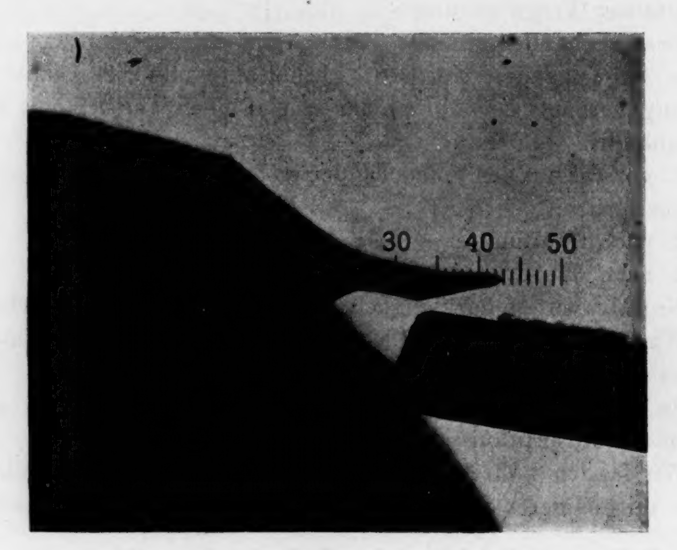


Fig. 2.

tropfen von Quecksilber nicht nur an den Stellen niedriger, die mit den Tropfen in Beziehung kommen, sondern auch in deren Umgebung erniedrigt sich die Interferenzfarbe auf Grund der abnehmenden Dicke. Auch wenn durch längeres Betropfen an einer Stelle das Benzophenon weggelöst wird, wird in der Umgebung die Interferenzfarbe noch niedriger, da dann die Diffusion über die Glasfläche statthat.

Durch Reiben pressten wir auf einen Objektträger ein quadratisches Deckglas auf, so dass die Newtonschen Farben auftraten. Darauf liessen wir eine Spur geschmolzene Substanz in den kapillaren

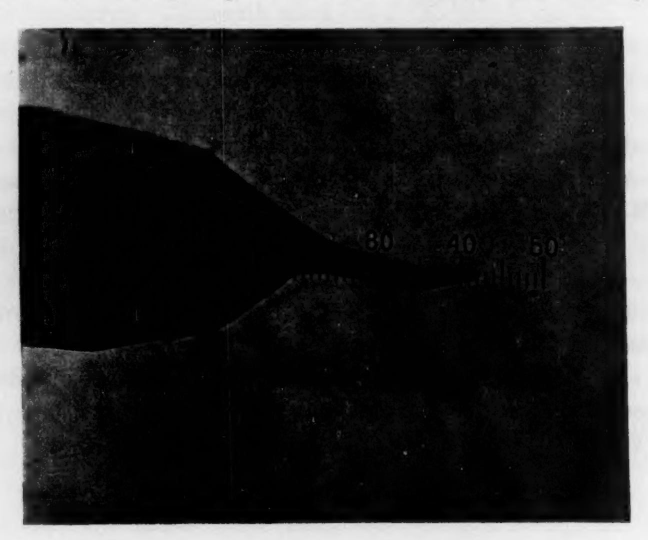


Fig. 3.

Raum einsaugen, unterkühlten und impften längs einer Kante. Man erhält so eine Schicht fast parallel gewachsener Kristalle. Das Deckglas wird vorsichtig abgehoben. Unter 20 Proben wird immer eine brauchbare sein. Die Beobachtung erfolgt im horizontal gestellten Polarisationsmikroskop.

Wir führten diese Versuche mit Benzophenon und Salol aus und konnten in beiden Fällen den gesuchten Effekt feststellen. Durch Leerversuche überzeugten wir uns, dass nicht blosse Verdampfung vorlag.

Herrn Prof. Mark bin ich für seine Anregungen und sein ständiges Interesse an diesen Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Revision der Kinetik der HJO_3-HJ-Reaktion. II[1]).

Von

E. Abel und K. Hilferding.

(Eingegangen am 11. 7. 28.)

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jodsäure und Jodwasserstoffsäure ist bei sehr kleinen J'-Konzentrationen proportional deren erster und nicht deren zweiter Potenz. Der Geschwindigkeitskoeffizient dieses in bezug auf J' monomolaren Reaktionsanteils wird ermittelt.

Bei einer Reaktion, über die alsbald berichtet werden soll, und bei der Jodat, nicht aber Jodid Bruttopartner war, schien dem einen von uns kaum eine andere Kinetik möglich als jene, welche über Jodionen führte, die sich intermediär zu äusserst geringem, in der Stöchiometrie nicht aufscheinendem Betrage — in übrigens durchaus plausibler Weise — bilden mochten. Das experimentelle Material erwies sich mit diesem Mechanismus innerhalb weiten Umfangs in vollem Einklange — mit einer, allerdings wesentlichen Ausnahme: die zeitlich mitbestimmende Zwischenreaktion zwischen JO_3' und J' konnte, sollte der genannte Mechanismus aufrecht bleiben, nicht zweiter, sondern musste erster Ordnung sein. Das war allerdings eine starke Zumutung an unsere sonstigen diesbezüglichen Erfahrungen; ist doch seit fast einem Vierteljahrhundert die in der Wesensform:

$$-\frac{d(JO_3')}{dt} = k\,(JO_3')(J')^2(H^{\cdot})^2$$

zum Ausdruck gelangende Kinetik immer wieder bestätigt worden, und hat diese ja doch gerade der eine von uns in Gemeinschaft von F. Stadler[2]) erst kürzlich behufs genauerer Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten k einer erneuten kritischen Bearbeitung unterzogen, die unter anderem auch einige noch bestehende Unebenheiten in der Ordnung 2 für J' ausglich und letztere ausser Zweifel setzte.

Auf der anderen Seite war indes zu bedenken, dass bei so minimalem J'-Niveau, wie dieses bei obiger Reaktion aufzutreten schien ($[J']$ von der Grössenordnung von 10^{-7} bis 10^{-8}), die Reaktion bisher noch nicht untersucht worden war, zumal ja auch im vorliegenden Falle lediglich dem stationären Charakter dieses Niveaus ein Einblick in

1) Als I. ist zu betrachten: E. Abel und F. Stadler, Z. physikal. Chem. 122, 49. 1926. 2) Loc. cit.

die Kinetik derartig verdünnten Jodids zu danken gewesen ist. Im übrigen liess sich an der Hand der Literatur die grössenordnungsmässige Lage abschätzen, die ein der ersten Potenz der Jodionenkonzentration proportionale Geschwindigkeitskoeffizient der in Rede stehenden Reaktion haben musste, sollte er sich den — natürlich zu Recht bestehenden — vielseitigen bisherigen experimentellen Ergebnissen einfügen können. Denn da einerseits z. B. in der Untersuchung von E. ABEL und R. SIEBENSCHEIN[1]), die das Tempo gerade auch des Jodat-Jodidumsatzes gewissermassen als Zeitmass benutzte, eine Abweichung von der normalen — bimolaren — Kinetik noch bei J'-Konzentrationen von etwa 10^{-4} hätte bemerkt werden müssen, eine solche Abweichung aber nicht zutage trat, und da andererseits in der eingangs erwähnten Reaktion hinwiederum innerhalb weiten Umfanges kein Anzeichen von Bimolarität vorlag, sie vielmehr hier auf praktisch reine Monomolarität stimmte, so musste der „monomolare" Koeffizient $\varkappa$ so gelegen sein, dass

einerseits $k(10^{-4})^2 > \varkappa 10^{-4}$, andererseits $\varkappa 10^{-7(8)} > k(10^{-7(8)})^2$,

mithin, da k von der Grössenordnung 10^{10} ist,

$$10^6 > \varkappa > 10^{3(2)}$$

oder bei (vorsichtiger) Annahme einer 10%igen Versuchsgenauigkeit

$$10^5 > \varkappa > 10^{4(3)},$$

so dass sich die Ordnung 1 für J' sehr geringen Betrages im Falle der Grössenordnung von etwa 10^4 für den bezüglichen Koeffizienten mit den sonstigen Befunden als vereinbar herausstellte.

Lag also von dieser Seite zumindest kein Widerspruch mit der Erfahrung vor, so schien ein solcher für die Ordnung 2 (unter gleichen Bedingungen) aus einer gelegentlichen, sich in der Literatur vorfindenden Bemerkung hervorzugehen. In der bekannten Untersuchung von R. LUTHER und G. V. SAMMET[2]) über das Gleichgewicht zwischen Jodat und Jodwasserstoffsäure, das sie z. B. aus Jodsäure und Silberjodid aufbauten, findet sich eine beiläufige Bemerkung über die ungefähre Dauer der Gleichgewichtseinstellung. Die Autoren erwähnen, dass sie die Reaktionsgefässe „5 bis 10 Wochen lang" geschüttelt haben; berechnet man nun, unter Voraussetzung kinetischer Homogenität[3]), die Zeit t_G bis zur Gleichgewichtseinstellung (ohne Rücksicht auf die Gegenreaktion, die praktisch keine Rolle spielt) nach normalem bimo-

[1]) E. ABEL und R. SIEBENSCHEIN, Z. physikal. Chem. COHEN-Festband, **130**, 631. 1927. [2]) G. V. SAMMET, Z. physikal. Chem. **53**, 641. 1905. [3]) Vgl. S. 192.

larem Ansatze, so lautet dieser etwa für Versuch 4 der Tabelle 13[1]), mit ursprünglich recht kleinem Abstande von der Gleichgewichtslage, ($kF \doteq 6\cdot10^{10}\cdot0{\cdot}05$[2])):

$$\frac{dx}{dt} = 6\cdot10^{10}\cdot0{\cdot}05\,(2{\cdot}02\cdot10^{-9})^{2}\,{}^{3)}\,(0{\cdot}18-x)^5,$$

und man erhält:

$$1{\cdot}2\cdot10^{-8}\cdot t_G = \int_0^{0{\cdot}18\,-\,0{\cdot}1692}\frac{dx}{(0{\cdot}18-x)^5} = 70$$

$$t_G \doteq 6\cdot10^9 \text{ Minuten} \doteq 10^4 \text{ Jahre},$$

mithin eine ganz unmöglich lange Zeit, während bei monomolarem Ansatze mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten der Grössenordnung 10^4 bis 10^5 sich die Zeitdauer bis zur Gleichgewichtseinstellung in der Tat nur zu Monaten bzw. Wochen ergibt[4]).

Sprach demnach manches für, nichts gegen die hier diskutierte Annahme, so legten wir dennoch Wert darauf, die Monomolarität auch auf unabhängige Weise nachzuweisen, zumal die eingangs erwähnte Reaktion wohl deren Bestand aufzuzeigen, nicht aber den genauen Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante zu ermitteln erlaubte. Es war also die Geschwindigkeit des Umsatzes zwischen JO_3' und J' ungemein kleiner, auf entsprechendem Niveau gelegener Konzentration zu messen. Dass letztere kaum anders zu schaffen war, als auf dem Wege eines schwerlöslichen, Jodion hinreichend schnell nachliefernden Jodids, stand wohl von vornherein fest; Überlegungen und Tastversuche liessen in diesem Sinne alsbald in Silberjodid den geeignetesten, ja den allein verwendbaren Bodenkörper erkennen, und so gelangten wir zu dem gleichen Substrat wie Luther und Sammet, nur mit dem Unterschied, dass wir nicht das Gleichgewicht, sondern — eine kleine Strecke weit — dessen zeitliche Einstellung verfolgten[5]).

Gefälltes, bis zum Verschwinden jeder J'-Reaktion ausgewaschenes, lufttrockenes, bzw. vorsichtig bei 105° getrocknetes AgJ wurde mit HJO_3 bzw. mit $HJO_3(NaJO_3)+H_2SO_4$ in zur Vermeidung von Jodverlusten

---

[1]) Loc. cit., S. 653. [2]) Vgl. auch hinsichtlich der Bezeichnungsweise E. Abel und F. Stadler, loc. cit. — Ionale Konzentration 0·36. [3]) Vgl. S. 192. [4]) Für andere Versuche (loc. cit.) müsste allerdings der monomolare Geschwindigkeitskoeffizient um etwa eine Zehnerpotenz grösser sein, um Gleichgewichtseinstellung in der angegebenen Zeit zu ermöglichen; hier dürften wohl zufällige Umstände mitgewirkt haben. Wir haben z. B., um vor katalytischen Einflüssen gesichert zu sein, stets mit aus Jenaer Gefässen doppelt destilliertem Wasser gearbeitet. [5]) Die Geschwindigkeit der Gegenreaktion spielt bei unseren Versuchen keine Rolle.

mit dicht schließenden Schliffen versehenen, allseits geschlossenen Glasgefässen im Thermostaten bei 25·0° C und unter starker Rührung zur Umsetzung gebracht und der Reaktionsfortschritt am entwickelten Jod gemessen. Dies geschah derart, dass die Reaktion durch Verdünnung mit kaltem Wasser gestoppt[1]), das Jod mit Benzol ausgeschüttelt und in letzterem nach sorgfältigem Waschen mit Wasser Jod mit Thiosulfat bestimmt wurde. Die Stellung der Titerlösung erfolgte auf entsprechende, gleiche Weise. Dort, wo es im Laufe des Umsatzes nach Überschreitung der Sättigung zur Abscheidung festen Jods gekommen war, wurde jeweils das ganze Reaktionsvolumen (300 cm^3) in dieser Weise behandelt, sonst bloss aliquote Teile (100 cm^3) der Gesamtlösung (700 bis 900 cm^3); die zeitlich erste Messung umfasst natürlich auch das bis zur Einstellung der AgJ-Sättigung währende Vorstadium und ist daher notwendig etwas entstellt; von dieser aus erfolgte — speziell bei den Einzelversuchen — die Zählung. Jodsilbermenge und Rührgeschwindigkeit — letztere lag zwischen 500 und 800 Touren pro Minute — müssen so bemessen sein, dass die Geschwindigkeit der Auflösung hinter der der chemischen Reaktion praktisch völlig zurücktritt; dies ist nachweislich der Fall, sofern die Ergebnisse von den beiden genannten Faktoren unabhängig werden. Nur solche, bei denen diese Unabhängigkeit gewährleistet war, wurden für die Kinetik in Betracht gezogen.

Da sich bei unseren Versuchen der Reaktionsumfang, gemessen an JO_3', durchaus in engen Grenzen hielt (Umsatz bis zur Erreichung der Jodsättigung in der Grössenordnung von Promille), so konnte zur Prüfung der vermuteten Kinetik

$$-\frac{d(JO_3')}{dt} = \varkappa (JO_3')(J')[H^\cdot]^2$$

die Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten mit hinlänglicher Genauigkeit differentiell erfolgen. Ist $(JO_3')(=[JO_3'])$[2]) die Konzentration (Mol/Liter) an Jodat, und sind L_{AgJ} und L_{AgJO_3} die Löslichkeitsprodukte von AgJ und $AgJO_3$, so ist:

$$(J') = \frac{L_{AgJ}}{L_{AgJO_3}}(JO_3'),$$

---

[1]) Die Geschwindigkeit ist von den Konzentrationen der reagierenden Komponenten in hoher Ordnung abhängig; vgl. S. 190. [2]) Runde Klammerung bedeutet die analytische, eckige die tatsächliche Konzentration (Mole [Grammformelgewichte] pro Liter) der betreffenden Molgattung. Im vorliegenden Falle unterscheiden wir zwischen beiden nur bei $H^\cdot$ in Gegenwart von H_2SO_4; vgl. Anm. zu Tabelle 1.

daher

$$\varkappa = \frac{L_{AgJO_3}}{L_{AgJ}} \cdot \frac{-\frac{\Delta(JO_3')}{\Delta t}}{[H^\cdot]^2 (JO_3')^2}\,,$$ [1]

bzw., sofern reine Jodsäure Ausgangspartner ist $([H^\cdot] = (JO_3'))$,

$$\varkappa = \frac{L_{AgJO_3}}{L_{AgJ}} \cdot \frac{-\frac{\Delta(JO_3')}{\Delta t}}{(JO_3')^4}\,.$$

Man erkennt, dass die Geschwindigkeit mit dem Jodatgehalt sehr stark variiert, so dass der Messung nach dieser Richtung nicht allzu weite Grenzen gezogen sind. Die Zahlenwerte der Löslichkeitsprodukte (25° C) sind[2]:

$$L_{AgJO_3} = 4{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$$
$$L_{AgJ} = 0{\cdot}94 \cdot 10^{-16}$$

daher

$$\frac{L_{AgJO_3}}{L_{AgJ}} = 5{\cdot}0 \cdot 10^{8}.$$

Tabellen 1 bis 4 zeigen, dass bei geeigneter Versuchsanordnung und hinreichender [vgl. dagegen Vers. Nr. 5 (Tab. 3) und Vers. Nr. 11

Tabelle 1. $(JO_3') = 0{\cdot}069$; $(H^\cdot) = 1{\cdot}822$; $(SO_4'') = 0{\cdot}911$; $[H^\cdot]$[3] $= 0{\cdot}94$.

Vers. Nr.	$\frac{g\ AgJ}{\text{Liter}}$	t Minuten	$-\Delta(JO_3') \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta(JO_3')}{\Delta t} \cdot 10^7$	$\varkappa \cdot 10^{-4}$
1	10	210	3·62	1·73	2·07
		330	5·81	1·76	2·08
		525	9·03	1·72	2·04
		1460	25·8	1·77	2·09
		1580	28·6	1·81	2·15
		1670	29·9	1·79	2·12
		1730	31·0	1·79	2·12
				Mittel	2·10
2	20	180	3·34	1·86	(2·20)
		300	5·52	1·84	2·17
		495	9·03	1·82	2·15
		1400	25·2	1·80	2·13
		1520	27·4	1·80	2·13
		1640	29·5	1·80	2·13
		1760	32·0	1·82	2·15
				Mittel	2·14

[1]) Die Berechnung erfolgte teils partiell, teils total. [2]) R. LUTHER und G. V. SAMMET, loc. cit. [3]) Die Berechnung von $[H^\cdot]$ erfolgte unter der Annahme vollständiger Dissoziation der Schwefelsäure in der ersten Stufe, und unter Zugrundelegung der (klassischen) Dissoziationskonstante 0·03 für die zweite Stufe. Da wir im Falle kleiner JO_3'-Gehalte behufs Vergrösserung der Geschwindigkeit erheblich grosse H_2SO_4-Konzentrationen anwenden mussten [sehr viel grössere, als dies z. B. in der Arbeit von E. ABEL und F. STADLER (loc. cit.) der Fall war], dürfte sich diese Berechnungsweise empfehlen.

Tabelle 2. $(JO_3') = 0{\cdot}511$; $(H^{\cdot})(=[H^{\cdot}]) = 0{\cdot}206$.

Vers. Nr.	$\frac{g\ AgJ}{\text{Liter}}$	t Minuten	$-\Delta(JO_3')\cdot 10^5$	$-\frac{\Delta(JO_3')}{\Delta t}\cdot 10^7$	$\varkappa \cdot 10^{-4}$
3	10	90	4·79	5·33	(2·40)
		150	8·20	5·46	2·47
		210	11·5	5·48	2·47
		270	14·8	5·49	2·48
		330	18·2	5·52	2·48
				Mittel	2·47
4	20	60	3·14	5·24	(2·37)
		120	6·54	5·45	2·47
		180	9·85	5·47	2·47
		240	13·1	5·44	2·49
		300	16·5	5·50	2·47
		360	19·8	5·50	2·49
				Mittel	2·48

Tabelle 3. $(JO_3') = 0{\cdot}84$; $(H^{\cdot})(=[H^{\cdot}]) = 0{\cdot}84$.

Vers. Nr.	$\frac{g\ AgJ}{\text{Liter}}$	t Minuten	$-\Delta(JO_3')\cdot 10^5$	$-\frac{\Delta(JO_3')}{\Delta t}\cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^{-4}$
5	30	7	8·0		
		32	60·4	2·10	2·09
6	40	5	8·3		
		30	68·3	2·40	2·40
7	120	5	8·2		
		20	44·8	2·43	2·43
8	120	5	9·9		
		30	70·9	2·44	2·44
9	120	5	9·3		
		40	93·5	2·41	2·41
10	120	5	9·2		
		50	119·2	2·44	2·44
				Mittel	2·43[1]

Tabelle 4. $(JO_3') = 1{\cdot}236$; $(H^{\cdot})(=[H^{\cdot}]) = 1{\cdot}236$.

Vers. Nr.	$\frac{g\ AgJ}{\text{Liter}}$	t Minuten	$-\Delta(JO_3')\cdot 10^5$	$-\frac{\Delta(JO_3')}{\Delta t}\cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^{-4}$
11	10	3	3·6	1·20	0·26
		7	7·8	1·11	0·24
		11	12·7	1·15	0·25
		15	17·2	1·14	0·25
		19	21·6	1·13	0·24
		23	27·3	1·28	0·27
		27	30·8	1·14	0·25
12	200	10	16·1		
		30	245·8	11·48	2·47

[1]) Mit Ausnahme der ersten Zahl; siehe S. 190.

(Tab. 4)] Menge an Bodenkörper sich die heterogene Reaktion in der Tat kinetisch homogen gestalten lässt, und dass innerhalb des untersuchten Reaktionsumfanges die Geschwindigkeit vollkommen konstant ist. Eine Zusammenfassung dieser und einiger weiterer Versuche gibt Tabelle 5, woselbst neben dem monomolaren Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa$ auch der bimolare k (in Einheiten seiner normalen Grössenordnung 10^{10}) verzeichnet ist; dieser ergibt sich zu:

$$k = \left(\frac{L_{AgJO_3}}{L_{AgJ}}\right)^2 \frac{-\frac{\Delta (JO_3')}{\Delta t}}{[H^\cdot]^2 (JO_3')^3}, \text{ bzw.} = \left(\frac{L_{AgJO_3}}{L_{AgJ}}\right)^2 \frac{-\frac{\Delta (JO_3')}{\Delta t}}{(JO_3')^5} = \frac{L_{AgJO_3}}{L_{AgJ}} \frac{\varkappa}{(JO_3')}.$$

Man erkennt, dass $\varkappa$ ganz vorzüglich **konstant** ist, während k nicht nur in sehr weiten Grenzen variiert, sondern auch viele tausendmal „zu gross" ist. Hierbei wurde (JO_3') bzw. (J') im Verhältnisse von etwa 1 : 10, $[H^\cdot]$ im Verhältnisse von etwa 1 : 5 verändert.

Tabelle 5.

Vers. Nr.	(JO_3')	(SO_4'')	$(H^\cdot)$	$[H^\cdot]$	j	$(J')\cdot 10^9$	$\varkappa\cdot 10^{-4}$	$k\cdot 10^{-10}$
1	0·069	0·911	1·822	0·94	2·08	0·14	(2·10[1])	15300
2	0·069	0·911	1·822	0·94	2·08	0·14	(2·14[1])	15600
13	0·15	0·29	0·73	0·46	0·96	0·30	2·38	7900
14	0·15	0·29	0·73	0·46	0·96	0·30	2·18	7300
15	0·15	0·29	0·73	0·46	0·96	0·30	2·20	7600
16	0·20	0·29	0·78	0·51	1·06	0·40	2·50	6250
17	0·247	—	0·247	0·247	0·49	0·49	2·50	5100
18	0·247	—	—	—	0·49	0·49	2·40	4900
19	0·25	0·29	0·83	0·56	1·16	0·58	2·70	5400
20	0·25	0·29	0·83	0·56	1·16	0·58	2.70	5400
21	0·27	0·62	1·24	0·65	1·90	0·54	2·23	4100
3	0·511	—	0·206	0·206	1·02	1·02	2·47	2400
4	0·511	—	0·206	0·206	1·02	1·02	2·48	2400
22	0·53	0·408	0·816	0·439	1·96	1·06	(2·11)	2000
23	0·53	0·408	0·816	0·439	1·96	1·06	2·39	2300
24	0·57	—	0·57	0·57	1·14	1·14	2·30	2100
6 bis 10	0·84	—	0·84	0·84	1·64	1·68	2·43	1400
12	1·236	—	1·236	1·236	2·47	2·47	2·47	1000
						Mittel	2·4(3)	

Aus der Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb jedes der Versuche folgt, dass an dem hier in Rede stehenden Reaktionsteil **Trijodion** praktisch **nicht** beteiligt ist; denn eine solche Beteiligung würde sich, auch diesbezüglich Ordnung 1 angenommen, wie man leicht übersieht, dahin äussern, dass $\varkappa = \varkappa_0 + \text{prop}\,[J_2]$, und dieser Ausdruck könnte bei der starken — zwischen Null und etwa $1{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$

[1]) Die Berechnung von $[H^\cdot]$ bringt hier in Hinblick auf die besonders grosse H_2SO_4-Konzentration Unsicherheiten mit sich.

gelegenen — Variation von $[J_2]$ im Falle einer geschwindigkeitmitbestimmenden Rolle von J_3' nicht, wie die Ergebnisse zeigen, konstant sein, sondern müsste ansteigen.

Von der ionalen Konzentration (j) scheint $\varkappa$ nicht beeinflusst zu werden, wenigstens ist in dem von uns untersuchten Intervall zwischen $j = 0{\cdot}5$ und $j = 2{\cdot}5$ ein solcher Einfluss nicht merklich.

Demnach lautet die vollständige Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion zwischen HJO_3 und HJ:

$$-\frac{d(JO_3')}{dt} = (JO_3')(J')(H^{\cdot})^2\{\varkappa \mathrm{f}^2 + kF(J') + k'F(J_3')\},$$

wo für 25°:

$\varkappa = 2{\cdot}4\cdot10^4$, $k = 7{\cdot}6\cdot10^{10}$, $k' = 5{\cdot}5\cdot10^{10}$, $F = 10^{-2{\cdot}20\sqrt{j}}$ [1]), (Zeit in Min.),

und $\mathrm{f}\left(=\frac{[H^{\cdot}]}{(H^{\cdot})}\right)$ in jodsauren (jodwasserstoffsauren) Lösungen bekanntlich praktisch gleich 1, in (stark) schwefelsauren Lösungen naturgemäss von 1 verschieden ist [2]).

Man erkennt, wenn wir etwa ohne Rücksicht auf F und f die Verhältnisse überschlagen, dass einerseits der monomolare Reaktionsweg bereits bei einem J'-Niveau von etwa 10^{-4} unterhalb der Nachweisbarkeit bleibt, so dass bei irgend höherem J' praktisch reine Bimolarität herrscht $[\varkappa \ll k(J')$ [3])], während andererseits bei J'-Gehalten abwärts von etwa 10^{-8} praktisch rein-monomolare Reaktion vorliegt $[\varkappa \gg k(J')$ [3])] — ganz entsprechend den bezüglichen experimentellen Erfahrungen:

$$-\frac{d(JO_3')}{dt} = 2{\cdot}4\cdot10^4[JO_3'][J'][H^{\cdot}]^2.$$

J' katalysiert gewissermassen — bei Aufbrauch unter automatischer Verzögerung — seinen eigenen Umsatz mit JO_3', derart, dass dieser katalysierende Weg den unkatalysierten in seiner Geschwindigkeit im allgemeinen bei weitem übertrifft; ihm schaltet sich ein zweiter katalysierender Weg, über J_3', parallel.

Was den **Reaktionsmechanismus** auf dem monomolaren Wege betrifft, so kann dieser wohl kaum anders als über HJO_2 führen:

$$HJO_3 + HJ(\text{bzw. } JO_3' + J' + 2H^{\cdot}) \rightarrow HJO + HJO_2,$$

welcher geschwindigkeitbestimmenden Teilreaktion sich die praktisch ausserordentlich schnell verlaufenden Folgereaktionen:

---

[1]) Für jodsaure (jodwasserstoffsaure) und schwefelsaure Lösungen; siehe E. Abel und F. Stadler (loc. cit.). [2]) Diese Darstellung wurde im Interesse des Anschlusses an die Arbeit von E. Abel und F. Stadler (loc. cit.) gewählt. [3]) Von J_3' sei hier abgesehen.

$$HJO + HJ \rightarrow J_2 + H_2O$$
$$HJO_2 + 3HJ \rightarrow 2J_2 + 2H_2O$$
$$\overline{HJO_3 + 5HJ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O}$$

anschliessen. Der Mechanismus der letzteren dürfte wohl selbst wieder über Stufen (wohl über HJO) führen, der Mechanismus der ersteren stimmt mit der Form ihrer Bruttogleichung überein[1]).

Zusammenfassung.

1. Die bisherige Geschwindigkeitsgleichung für die HJO_3-HJ-Reaktion ist nicht vollständig; sie lautet ergänzt:

$$-\frac{d(JO_3')}{dt} = (JO_3')(J')(H^{\cdot})^2\{\varkappa f^2 + kF(J') + k'F(J_3')\},$$

wo $\varkappa = 2{\cdot}4\cdot 10^4$ (25° C) (die rundgeklammerten Symbole bedeuten die analytischen Konzentrationen [Grammformelgewichte pro Liter], Zeit in Minuten); $f\left(=\frac{[H^{\cdot}]}{(H^{\cdot})}\right)$ ist in jodsauren (jodwasserstoffsauren) Lösungen bekanntlich praktisch gleich 1, in (stark) schwefelsauren Lösungen naturgemäss von 1 verschieden; über k, k', F vgl. die vorangegangene Mitteilung[2]).

2. Der Zahlenwert der bezüglichen Konstanten bringt es mit sich, dass für irgend erhebliche J'-Konzentration in bezug auf diesen Partner reine Bimolarität vorgetäuscht wird; in Wirklichkeit ist diesem bimolaren Wege ein in bezug auf J' monomolarer Weg parallel geschaltet, der bei sehr geringen J'-Konzentrationen der praktisch allein wirksame wird:

$$-\frac{d(JO_3')}{dt} = \varkappa[JO_3'][J'][H^{\cdot}]^2.$$

3. Beteiligung von J_3' auf dem monomolaren Wege ist nicht nachweisbar.

4. $\varkappa$ ist in weitem Umfange von der ionalen Konzentration praktisch unabhängig.

5. Die geschwindigkeitbestimmende Teilreaktion dieses monomolaren Umsatzes ist offenbar die folgende:

$$HJO_3 + HJ (\text{bzw. } JO_3' + J' + 2H^{\cdot}) \rightarrow HJO + HJO_2.$$

Herrn Dr. H. Schmid danken wir bestens für mancherlei wertvolle Unterstützung.

[1]) E. Abel, Z. physikal. Chem. **136**, 161. 1928. [2]) E. Abel und F. Stadler, Z. physikal. Chem. **122**, 49. 1926.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikal. Chemie.

Oberflächenspannung und Solvatation in Salzlösungen.

Von

P. P. Kosakewitsch.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 28.)

Inhalt.

Die lyotrope Reihe $Cl > Br > J$ kehrt sich in nichtwässerigen Lösungsmitteln und Äthylalkohol-Wassergemischen um in $J > Br > Cl$. Aus der Beziehung zwischen Capillaraktivität der Salze und der Zusammensetzung der Alkohol-Wassergemische ergibt sich die Reihenfolge der Verteilungskoeffizienten dieser Salze zwischen Alkohol (Solvatation) und Wasser (Hydratation). Es wird wahrscheinlich gemacht, dass in nichtwässerigen Lösungsmitteln die Reihen $J > Br > Cl$ und $Li > Na > K$ nach abnehmender Solvatation bestehen.

Einleitung.

Typische Salze, vor allem anorganische, erhöhen bekanntlich die Oberflächenspannung des Wassers; die Ionen der Alkalihalogenide kann man ihrer negativen Capillaraktivität nach in die Reihen $Cl > Br > J$ und $Li > Na > K$ ordnen, die wahrscheinlich auch den Ionenhydratationszahlen parallel gehen[1]).

Ebenso wird die Oberflächenspannung organischer Flüssigkeiten durch Salzzusätze erhöht, die Reihenfolge der Anionen kehrt sich hier aber um, was wir vor kurzem[2]) an Lithiumsalzen in Äthylalkohol und Quecksilbersalzen in Pyridin gezeigt haben. Die Reihenfolge der Kationen war mit der für Wasser identisch.

Die Richtung der weiteren Untersuchungen erstreckte sich einmal auf den Versuch, die oben erwähnte Regel für eine möglichst grosse Zahl verschiedener Lösungsmittel zu verallgemeinern, andererseits auf das Studium von lyotropen Reihen in Äthylalkohol-Wasser, um etwaige Beziehungen zwischen der Umkehrung der Anionenreihe und der Konstitutionsänderung des Lösungsmittels aufzudecken.

Lyotrope Reihen in nichtwässerigen Lösungen.

Als Lösungsmittel wurden Pyridin, Aceton, Methylalkohol und Ameisensäure verwandt, d. h. Stoffe möglichst verschiedener chemi-

---

1) Vgl. die zusammenfassende Arbeit von R. Fricke, Z. Elektrochem. **28**, 169. 1922. Aber auch von H. Remy, Trans. Faraday Soc. **23**, 387. 1927. 2) Z. physikal. Chem. **133**, 1. 1928.

scher Natur und Dielektrizitätskonstante. Die Reinigung der Präparate wurde ähnlich wie in der vorhergehenden Arbeit vorgenommen, nur war die Ameisensäure nicht 95%, sondern chemisch rein „Kahlbaum"[1]).

Gemessen wurde wieder nach der Steighöhenmethode. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt, wo die Werte der Koeffizienten a und b der Gleichung $\Delta\sigma = a N_{Salz} + b$, die die Abhängigkeit der Veränderung der Oberflächenspannung von der Salzkonzentration darstellt, zusammengestellt sind. N_{Salz} ist die Salzkonzentration in Molprozenten und $\Delta\sigma$ die Erhöhung der Oberflächenspannung in Prozent. Aus der Tabelle (die auch die Koeffizienten der vorigen Arbeit enthält) ersieht man ohne weiteres, dass die untersuchten Salze in allen Fällen — unabhängig von der Natur des organischen Lösungsmittels — ihrer Capillaraktivität nach in die Reihen $J > Br > Cl$ und $Li > Na > K$ geordnet werden können, wenn man den Wert von a als Mass der Capillaraktivität betrachtet.

Tabelle 1[2]).

Salz	Ameisensäure		Methylalkohol		Äthylalkohol		Aceton		Pyridin	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
LiCl	1·11	0·23	1·49	0·00	0·38	0·00	—	—	0·25	0·00
LiBr	1·45	0·60	2·76[3])	— 4·06[3])	0·83	0·00	0·62	0·00	0·86	0·00
LiJ	1·65	0·30	2·85[3])	— 3·75[3])	1·41[5])	— 0·96[5])	0·83	0·00	0·86	0·00
NaCl	1·00	0·67	—	—	—	—	—	—	—	—
NaBr	1·29	0·00	1·95	— 0·47	—	—	—	—	—	—
NaJ	1·52	0·00	2·67[4])	— 0·95[4])	1·18	0·78	0·69	0·00	0·65	0·00
KCl	1·00	1·60	—	—	—	—	—	—	—	—
KBr	1·27	0·56	—	—	—	—	—	—	—	—
KJ	1·41	0·78	2·30	0·00	—	—	—	—	—	—

Lyotrope Reihen in Äthylalkohol-Wasser.

Es wurden verschiedene Alkohol-Wassergemische hergestellt und darin verschiedene Salzmengen gelöst und die durch sie bewirkte Veränderung der Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels gemessen[6]). Die Konzentrationen sind wieder in Molprozenten angegeben.

[1]) Die Jodidlösungen in reiner Ameisensäure wurden rasch gelb, in der 95%igen noch schneller; die Capillaraktivität in reiner Ameisensäure erwies sich als bedeutend grösser als in der 95%igen. [2]) Die Konstanten (bei $b \neq 0$) sind, wenn nichts anderes angegeben ist, für $N_{Salz} \geqq 1{\cdot}5$ gültig. [3]) Für $N_{Salz} \geqq 6$. [4]) Für $N_{Salz} \geqq 3$. [5]) Für $N_{Salz} \geqq 4$. [6]) Ist also die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels σ_0 und bedeutet σ die Oberflächenspannung nach Salzzusatz, so ist $\Delta\sigma = 100\,\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}$. Da das Versuchsmaterial zu umfangreich ist, führen wir, ähnlich wie oben, nur die a- und b-Werte an.

Da Natriumchlorid in konzentrierteren Alkoholgemischen schwer löslich ist, wurde es in Gemischen mit 0·19 bis 28·31 Molprozent Alkohol untersucht. Die Abhängigkeit zwischen $\Delta\sigma$ und N_{Salz} war in allen Fällen streng geradlinig, d. h. $\Delta\sigma = a N_{Salz}$.

Aus den Werten der Tabelle 2 für a geht hervor, dass in den alkoholarmen Gemischen die Grösse a_{NaCl} mit Zunahme des Alkoholgehalts abnimmt. Bei $N_{C_2H_5OH} = 0·40$ ist $a = 0$, wird dann negativ und erreicht mit —2·69 ein Minimum in dem Gemisch mit 9·27 Molprozent Alkohol. Dann steigt der a-Wert bei Zunahme der Alkoholkonzentration wieder an. Aus der in Fig. 1 gegebenen graphischen Darstellung werden diese Verhältnisse klar ersichtlich. (Die Abszissen stellen den log der Alkoholkonzentration dar.) Das erste Stück dieser Kurve wurde zuerst von J. Traube[1]) realisiert, der feststellte, dass Zusatz von $NaCl$ zu Alkohol-Wasser mit 1·15 Volumprozent Alkohol die Oberflächenspannung nicht verändert, während bei Vergrösserung des Alkoholgehalts eine Abnahme der Oberflächenspannung antibat zum Alkoholgehalt stattfindet.

Tabelle 2.

Molproz. Alkohol im Lösungsmittel ($N_{C_2H_5OH}$)		0·00	0·19	0·40	2·12	9·27	14·95	28·31	46·32	100·00
$NaCl$	a	1·33[2])	0·62	0·00	— 1·81	— 2·69	— 1·98	— 0·80	—	—
	b	0·00	0·00	0·00	0·00	0.00	0·00	0·00	—	—
$NaBr$	a	1·05[3])	0·60	0·00	— 1·25	—	— 1·35	— 0·50[5])	— 0·23[5])	—
	b	0·00	0·00	0·00	0·00	—	0·00	0·85[5])	0·42[5])	—
NaJ	a	—	0·17	0·00	— 1·23	—	— 0·21[4])	0·65[6])	—	1·18
	b	—	0·00	0·00	0·00	—	0·94[4])	0·40[6])	—	0·78

Natriumbromid und Natriumjodid verhalten sich in alkoholarmen Gemischen ähnlich wie $NaCl$, in konzentrierteren tritt aber die geradlinige Abhängigkeit von $\Delta\sigma$ und N_{Salz} erst von einer bestimmten, mitunter ziemlich hohen Salzkonzentration ab auf. Die Diskussion der $\Delta\sigma$-N_{Salz}-Kurven in den einzelnen Gemischen wird erst im nächsten Abschnitt erfolgen, hier wollen wir nur den geradlinigen Teil der Kurve, d. h. die a-Werte für verschiedene Salze in ihren konzentrierten Lö-

[1]) J. Traube, J. pr. Chem. **31**, 213. 1885. [2]) Nach Stocker, Z. physikal. Chem. **94**, 166. 1920. [3]) Berechnet nach A. Heydweiller, Ann. Phys. **33**, 156. 1910. [4]) Für $N_{Salz} \geqq 3·0$. [5]) Für $N_{Salz} \geqq 2·0$. [6]) Für $N_{Salz} \geqq 1·0$.

sungen betrachten. Wir finden für sie eine ziemlich weitgehende Analogie zu den Verhältnissen beim *NaCl* für Gemische beliebiger Zusammensetzung. Dasselbe gilt auch für die Lithiumhalogenide, deren *a*-Werte in Tabelle 3 verzeichnet und auch auf Fig. 1 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 3.

Molproz. Alkohol im Lösungsmittel ($N_{C_2H_5OH}$)		0.00	0.19	0.40	2.12	6.46	9.27	13.76	21.17	46.32	100.00
LiCl	*a*	1.55[1]	0.64	0.35	− 0.66	—	—	− 0.26	0.06[5]	0.21[6]	0.38
	b	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	0.00	− 1.39[5]	0.76[6]	0.00
LiBr	*a*	1.42[1]	0.80	0.52	− 0.27	—	0.17[3]	0.53[4]	0.53[2]	—	0.83
	b	0.00	0.00	0.00	0.00	—	− 4.36[3]	− 3.82[4]	− 1.95[2]	—	0.00
LiJ	*a*	—	0.57	0.21	− 0.13	0.33[2]	—	0.60	—	—	1.41
	b	—	0.00	0.00	0.00	− 1.36[2]	—	—	—	—	− 0.96

Hieraus ergeben sich folgende allgemeine Schlüsse:

1. Der *a*-Wert jedes Natrium- oder Lithiumsalzes als Funktion der Konzentration des Lösungsmittels dargestellt geht bei negativem Werte für *a* durch ein Minimum.

2. Es muss deshalb bei hinreichender Löslichkeit des betreffenden Salzes in Alkohol zwangsläufig zwei verschiedene Alkohol-Wassergemische geben, deren Oberflächenspannung bei Salzzusatz sich nicht verändert.

3. Die Lage des Minimums der a-N_{Salz}-Kurven rückt beim Übergang von *Na* zu *Li* und von *Cl* über *Br* zu *J* nach der Seite der an Alkohol verdünnteren Lösung.

4. Bei den *Na*-Salzen ist das Minimum stärker als bei den *Li*-Salzen und bei den Chloriden stärker als bei den Bromiden und Jodiden ausgeprägt.

5. Das Gebiet der Alkoholkonzentrationen, in denen *a* negativ ist, ist für *Na*-Salze grösser als für *Li*-Salze und für Chloride grösser als für Bromide und Jodide.

---

[1]) Berechnet nach A. Heydweiller, Ann. Phys. 33, 154, 156. 1910. [2]) Für $N_{\text{Salz}} \geqq 7$. [3]) Für $N_{\text{Salz}} \geqq 7$. [4]) Für $N_{\text{Salz}} \geqq 5{\cdot}5$. [5]) Für $N_{\text{Salz}} \geqq 6{\cdot}5$. [6]) Für $N_{\text{Salz}} \geqq 2{\cdot}0$.

6. Die lyotrope Reihe $J > Br > Cl$ ist nicht nur für reine nichtwässerige Lösungen charakteristisch, sondern auch für Alkohol-Wasser-gemische; die Reihe $Cl > Br > J$ gilt nur für wässerige Lösungen und sehr verdünnt alkoholische.

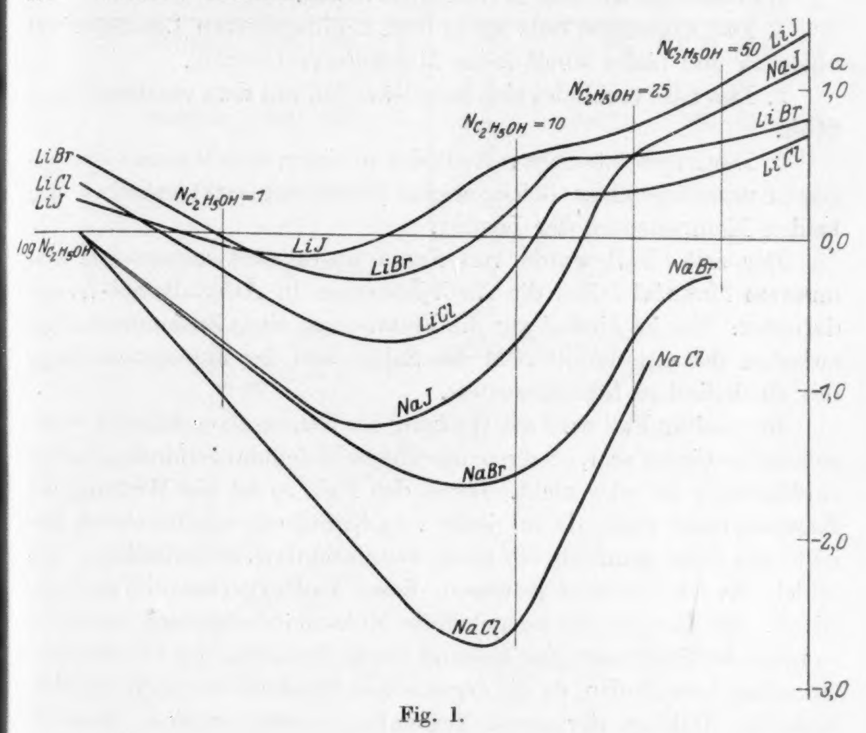


Fig. 1.

Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung von Salzlösungen und der Fähigkeit der Salze, mit organischen Lösungsmitteln Verbindungen zu bilden.

Vor einigen Jahren hat W. Seith[1]) folgende Deutung der Erniedrigung der Oberflächenspannung wässeriger Lösungen capillaraktiver Stoffe durch Salzzusätze gegeben: das Salz bindet einen Teil des Wassers, wodurch die Lösungsfähigkeit für den capillaraktiven Stoff geringer wird, seine wahre Konzentration also zunimmt und die Oberflächenspannung des ganzen Systems sich somit erniedrigt. Die Wir-

---

[1]) W. Seith, Z. physikal. Chem. **117**, 257. 1925. H. Freundlich und A. Schnell, Z. physikal. Chem. **133**, 151. 1928.

kung des Salzzusatzes wächst proportional dem Hydratationsgrad des Salzes und der Capillaraktivität des betreffenden organischen Lösungsmittels.

Hieraus ergeben sich drei Möglichkeiten:

1. Das zugesetzte Salz ist in dem capillaraktiven Lösungsmittel unlöslich und bildet somit keine Molekularverbindung.

2. Das Salz verbindet sich hauptsächlich mit dem capillaraktiven Stoff.

3. Das zugesetzte Salz verteilt sich in einem dem Massenwirkungsgesetz unterliegenden Gleichgewicht (Verteilungssatz) zwischen den beiden Komponenten der Lösung.

Der erste Fall wurde von SEITH ausführlich untersucht; von unserem Material fallen die $NaCl$-Lösungen in Äthylalkohol-Wasser darunter. Neu ist hierbei nur die Feststellung eines Zusammenhanges zwischen der Capillaraktivität des Salzes und der Zusammensetzung des alkoholischen Lösungsmittels.

Im zweiten Fall wird die Wirkung des Salzzusatzes dadurch massgebend bestimmt sein, ob die neugebildete Molekularverbindung selber capillaraktiv ist oder nicht. Ist es der Fall, so ist die Wirkung des Zusatzes nicht gross, da für jedes verschwindende capillaraktive Molekül des Lösungsmittels ein neues capillaraktives Solvatteilchen sich bildet. Es ist uns nicht gelungen, diesen Fall experimentell zu realisieren. Ist dagegen die neugebildete Molekularverbindung inaktiv, so muss der Salzzusatz eine äusserst starke Zunahme der Oberflächenspannung hervorrufen, da die organischen Moleküle durch die capillarinaktiven Teilchen der neuen Verbindung ersetzt werden. Beispiele hierfür bieten $NaHSO_3$-Lösungen in 4%igem Aceton und $AgNO_3$ in 1·5%igem Anilin[1]) (vgl. Tabelle 4 und Fig. 2).

Zum Vergleich ist auf der Figur auch die σ-N_{Salz}-Kurve von $AgNO_3$ in reinem Wasser eingezeichnet.

Von besonderer Bedeutung ist für uns der Fall 3, wo sich das zugesetzte Salz nach dem Massenwirkungsgesetz zwischen organischem Stoff und Wasser in homogener Lösung nach der Gleichung vom Typus

$$LiBr\,.\,mH_2O + nC_2H_5OH \rightleftarrows LiBr\,.\,nC_2H_5OH + mH_2O \qquad (1)$$

verteilt. Er dürfte etwa der Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren von nicht allzu verschiedener Stärke analog sein.

[1]) Nach A. FRUMKIN und KULVARSKAJA, Z. anorgan. u. allgem. Chem. 138, 278. 1924 liegt der Verteilungskoeffizient von $AgNO_3$ zwischen Wasser und Anilin ganz auf der Anilinseite, woraus eine äusserst starke Solvatation des Salzes in Anilin folgt.

Tabelle 4.

Lösungsmittel	Salz	N_{Salz}	σ dyn/cm	$\Delta\sigma$ in %	Lösungsmittel	Salz	N_{Salz}	σ dyn/cm	$\Delta\sigma$ in %
Aceton-Wasser $N_{CH_3COCH_3} = 1{\cdot}2$ Molproz.	$NaHSO_3$	0·00	$58{\cdot}2_0$	—	Anilin-Wasser $N_{C_6H_5NH_2} = 0{\cdot}03$ Molproz.	$AgNO_3$	0·00	$56{\cdot}8_0$	—
	$NaHSO_3$	0·90	$60{\cdot}0_0$	$3{\cdot}_1$		$AgNO_3$	1·53	$65{\cdot}2_0$	$14{\cdot}_6$
	$NaHSO_3$	1·60	$63{\cdot}0_0$	$8{\cdot}_2$		$AgNO_3$	3·41	$71{\cdot}2_0$	$25{\cdot}_3$
	$NaHSO_3$	2·48	$69{\cdot}2_0$	$18{\cdot}_9$		$AgNO_3$	6·37	$75{\cdot}6_0$	$33{\cdot}_1$

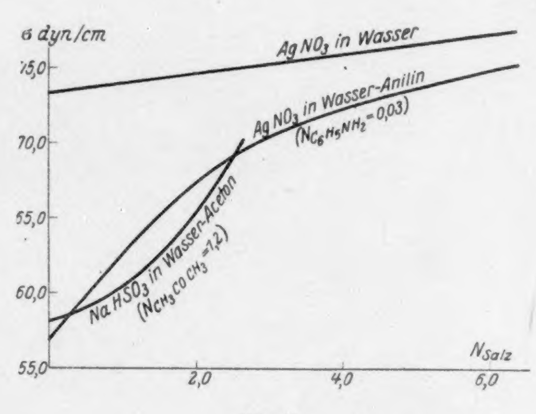


Fig. 2.

Aus Gleichung (1) geht hervor, dass in alkoholarmen Gemischen durch Salzzusatz eine Abnahme der Oberflächenspannung hervorgerufen werden muss, jedoch eine geringere, als wenn das Salz sich überhaupt nicht solvatisierte, ein Schluss, der durch die Erfahrung, wie z. B. bei Lithiumsalzen, völlig bestätigt wird. Der Versuch ergibt, dass die Erniedrigung der Salzkonzentration proportional ist.

Geht man zu höheren Alkoholkonzentrationen über, so wird die durch das Salz gebundene Wassermenge einen grösseren Effekt auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung ausüben, während andererseits das Gleichgewicht der Reaktion (1) weiter nach rechts, d. h. im Sinne der Bildung einer Verbindung des Salzes mit Alkohol, die wir als capillarinaktiv betrachten wollen, verschoben wird, wodurch eine

Zunahme der Oberflächenspannung bewirkt wird. Es ist also zu erwarten, dass die negative Capillaraktivität[1]) des Salzes bei einer bestimmten Zusammensetzung des Lösungsmittels den grössten negativen Wert erreichen wird; die a-N_{Salz}-Kurve muss also durch ein Minimum laufen, was durch die Erfahrung völlig bestätigt wird.

Steigern wir jetzt die Salzkonzentration bei konstanter Zusammensetzung des Lösungsmittels nicht allzu alkoholarmer Gemische, so ergeben sich folgende Verhältnisse. Liegt das Gleichgewicht der Gleichung (1) nicht zu weit nach der Solvatseite, so wird bei geringer Salzkonzentration die Hydratation vorherrschen, bei grösserer die Solvatation. Geringe Salzzusätze werden also eine Erniedrigung der Ober-

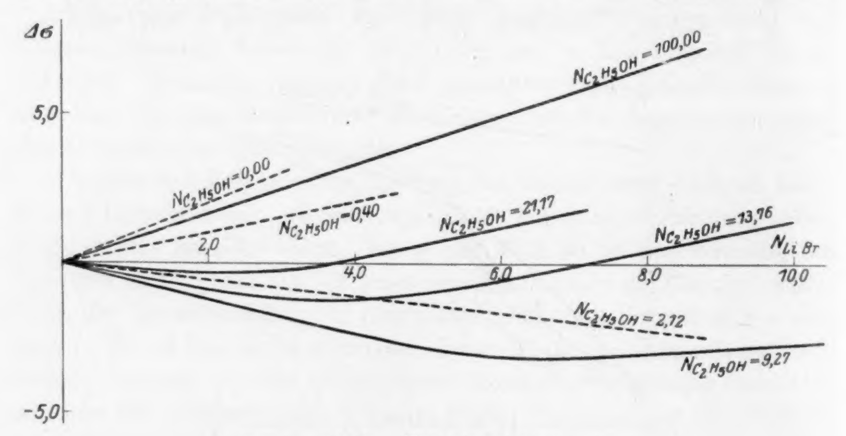


Fig. 3. *LiBr* in Äthylalkohol-Wasser.

flächenspannung, grössere eine Erhöhung hervorrufen, d. h. auch hier wird die $\Delta\sigma$-N_{Salz}-Kurve durch ein Minimum gehen. In Tabelle 3 ist der positive a-Wert bei negativem b ein Zeichen für das Vorhandensein eines Minimums. Wie aus der Tabelle weiterhin hervorgeht, gibt es für jedes *Li*-Salz ein Gebiet der Alkoholkonzentration, innerhalb dessen die $\Delta\sigma$-N_{Salz}-Kurven zu Beginn durch ein Minimum laufen.

Ein sowohl in Wasser wie in Alkohol lösliches Lithiumsalz wird sich also in verschiedenen Alkohol-Wassergemischen folgendermassen verhalten (Fig. 3 und Ta-

[1]) Da der Salzzusatz die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels erhöht, haben wir mit positiv genommenem a stets die „negative Capillaraktivität" bezeichnet. Nimmt aber σ ab, so wird a negativ, somit müssen wir bei maximal erniedrigender Salzwirkung nicht von maximalem, sondern von dem minimalen Wert von a — der „negativen Capillaraktivität" — sprechen.

belle 5): bei **reinem** Alkohol sowie in an Alkohol sehr **konzentrierten** Gemischen wird Salzzusatz eine Zunahme der Oberflächenspannung (Solvatation) bewirken; geringer Salzzusatz bei mittleren Konzentrationen wird eine Abnahme der Oberflächenspannung (Hydratation) hervorrufen, starker eine Zunahme (Solvatation), die $\Delta\sigma$-N_{Salz}-Kurve wird ein Minimum zeigen. In an Alkohol **verdünnten** Gemischen wird Salzzusatz eine Erniedrigung der Oberflächenspannung (Hydratation) hervorrufen, in **ganz verdünnten** eine Zunahme, jedoch eine geringere als in reinem Wasser (Hydratation). In den beiden letzten Fällen (mitunter auch in reinem Alkohol) ist die Abhängigkeit zwischen $\Delta\sigma$ und N_{Salz} geradlinig, bei mittleren Alkoholkonzentrationen findet man die geradlinige Abhängigkeit erst nach Durchlaufen eines Minimums, d. h. bei grösseren Salzkonzentrationen (aufsteigender Ast der Kurve).

Auf Fig. 3 sind diese Verhältnisse für *LiBr* in verschiedenen Alkohol-Wassergemischen dargestellt.

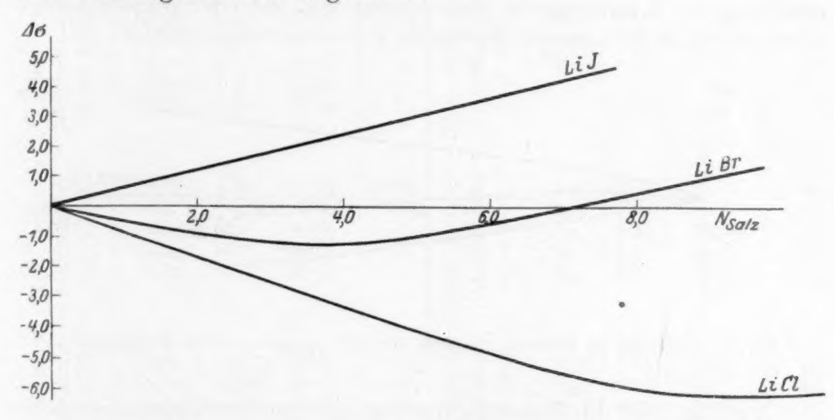


Fig. 4. *Li*-Salze in Wasser-Äthylalkohol ($N_{C_2H_5OH} = 13{\cdot}76$ Molprozent).

Je geringer die Alkoholkonzentration ist, die im Anfangsteil der Kurve bei gegebener Salzmenge ein Minimum erzeugt, desto weiter nach rechts ist das Gleichgewicht der Reaktion (1) verschoben. Fig. 4 zeigt die $\Delta\sigma$-N_{Salz}-Kurven der drei Lithiumsalze in 30%igem Alkohol. *LiJ* steigert bei dieser Alkoholkonzentration schon von Beginn an die Oberflächenspannung, die Solvatation dominiert; die *LiBr*-Kurve zeigt ein Minimum, während *LiCl* die Oberflächenspannung erniedrigt (Hydratation). Das Gleichgewicht der Gleichung (1) liegt also am weitesten auf der Solvatseite beim *LiJ*, dann folgt *LiBr* und *LiCl*, ein Schluss, der durch die Daten auf Tabelle 3 und durch Fig. 1 bestätigt wird, wo die Minima der a-N_{Salz}-Kurve von der Wasserseite her in der Reihe $LiJ > LiBr > LiCl$ folgen.

Die Fig. 1 zeigt ferner auch, dass die *Na*-Salze dieselben Verhältnisse für die Lage des Minimums im Hinblick auf die Reihe $J > Br > Cl$ zeigen wie die *Li*-Salze. Das Gleichgewicht für das entsprechende *Li*-Salz liegt nur immer etwas mehr nach der Solvatseite verschoben.

Die a-N_{Salz}-Kurve von *LiBr* zeigt in ihrem rechten Teil einen scharfen Knick (Fig. 1); auch bei den übrigen Salzen bemerkt man im rechten Kurventeil einen Punkt, von dem aus $\frac{\partial a}{\partial N_{C_2H_5OH}}$ ziemlich stark abfällt. Wir möchten diese Tatsache folgendermassen deuten: Die Zunahme von a nach Durchlaufen des Minimums wird von zwei Faktoren bedingt: Erstens ist der a-Wert für alle hier untersuchten Salze mit Ausnahme von *LiCl* in reinem Alkohol höher als in Wasser, zweitens verläuft die Reaktion (1) nach rechts. Verläuft sie bis zu Ende, so fällt damit die die Vergrösserung von a hervorrufende Hauptursache weg, von einer gewissen Alkoholkonzentration an wird also das Anwachsen von a langsamer verlaufen.

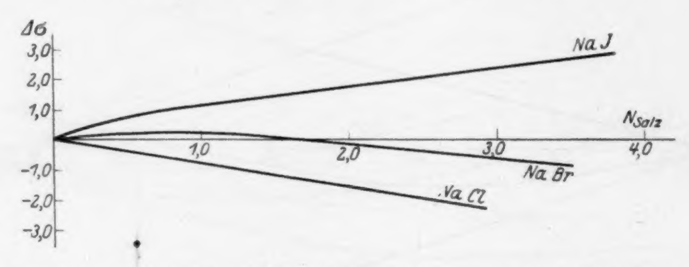


Fig. 5. *Na*-Salze in Wasser-Äthylalkohol ($N_{C_2H_5OH} = 28{\cdot}31$ Molprozent).

Auf Fig. 5 ist die Abhängigkeit von $\Delta\sigma$ von der Salzkonzentration für die drei *Na*-Salze in 50%igem Alkohol dargestellt. Auch hier steigert das Jodid die Oberflächenspannung (Solvatation), das Chlorid erniedrigt (Hydratation), das Bromid steht in der Mitte. Nur zeigt *NaBr*, in verdünnteren Gemischen auch *NaJ*, ein Maximum.

In Tabelle 5 sind die Werte von $\Delta\sigma$ und N_{Salz} für alle Fälle eines Maximums zusammengestellt. Aus Tabelle 2 geht hervor, dass bei negativem a und positivem b ein Maximum auftreten muss, ebenso, dass es ein Konzentrationsintervall geben muss, innerhalb dessen ein Salzzusatz in geringen Mengen eine Zunahme der Oberflächenspannung bewirken muss, in grossen Mengen eine geradlinig verlaufende Abnahme.

Deuten liesse sich das Auftreten des Maximums folgendermassen: Ist die Konstante der Gleichung (1) stark nach rechts verschoben, so muss geringer Salzzusatz infolge dominierender Bildung einer Solvatverbindung die Oberflächenspannung

Tabelle 5.

Oberflächenspannung einiger Salzlösungen in Äthylalkohol-Wassergemischen.

Lösungsmittel	Salz	N_{Salz}	σ dyn/cm	Δσ in %	Lösungsmittel	Salz	N_{Salz}	σ dyn/cm	Δσ in %
13·76 Molproz Äthylalkohol $\sigma_{19} = 32{\cdot}8_4$	*LiCl*	1·17	32·5$_3$	— 0·$_9$	6·46 Molproz. Äthylalkohol $\sigma_{14} = 43{\cdot}1_4$				
	LiCl	1·60	32·3$_7$	— 1·$_4$					
	LiCl	2·42	32·2$_0$	— 2·$_0$					
	LiCl	3·66	31·6$_6$	— 3·$_6$		*LiJ*	2·03	43·0$_9$	— 0·$_1$
	LiCl	5·55	31·3$_7$	— 4·$_5$		*LiJ*	4·11	43·1$_2$	0·$_0$
	LiCl	7·60	30·9$_6$	— 5·$_7$		*LiJ*	6·80	43·5$_6$	0·$_9$
	LiCl	10·93	30·9$_0$	— 5·$_9$					
	LiCl	13·50	31·1$_0$	— 5·$_2$					
9·27 Molproz. Äthylalkohol $\sigma_{10} = 38{\cdot}3_3$	*LiBr*	1·72	38·0$_7$	— 0·$_7$	28·31 Molproz. Äthylalkohol $\sigma_{14} = 28{\cdot}4_8$	*NaBr*	1·14	28·5$_3$	0·$_2$
	LiBr	2·22	37·8$_7$	— 1·$_2$		*NaBr*	1·97	28·4$_4$	— 0·$_1$
	LiBr	4·75	37·2$_3$	— 2·$_9$		*NaBr*	4·40	28·1$_1$	— 1·$_3$
	LiBr	7·84	37·2$_2$	— 2·$_9$					
	LiBr	10·46	37·3$_2$	— 2·$_6$					
13·76 Molproz. Äthylalkohol $\sigma_{12} = 33{\cdot}2_3$	*LiBr*	1·26	33·0$_6$	— 0·$_5$	13·76 Molproz. Äthylalkohol $\sigma_{12} = 33{\cdot}2_3$	*NaJ*	1·81	33·3$_9$	0·$_5$
	LiBr	2·20	32·8$_6$	— 1·$_0$		*NaJ*	3·38	33·3$_7$	0·$_4$
	LiBr	4·28	32·8$_3$	— 1·$_2$		*NaJ*	5·85	33·0$_1$	— 0·$_7$
	LiBr	6·73	33·1$_5$	— 0·$_2$		*NaJ*	5·88	33·1$_1$	— 0·$_4$
	LiBr	9·80	33·7$_1$	1·$_4$		*NaJ*	8·29	33·0$_2$	— 0·$_6$
21·17 Molproz. Äthylalkohol $\sigma_{10} = 29{\cdot}8_5$	*LiBr*	1·35	29·8$_5$	0·$_0$	17·95 Molproz. Äthylalkohol $\sigma_{13} = 33{\cdot}0_6$	*NaJ*	1·51	33·1$_1$	0·$_2$
	LiBr	2·38	29·7$_2$	— 0·$_4$		*NaJ*	3·47	33·1$_9$	0·$_4$
	LiBr	4·67	29·9$_9$	0·$_5$		*NaJ*	6·25	32·9$_7$	— 0·$_3$
	LiBr	7·11	30·3$_8$	1·$_8$					

erhöhen, während bei grösserem Salzzusatz sich ein Teil auch hydratisiert, wodurch die Oberflächenspannung sinkt. Die ersten Beobachtungen und Deutungen dieser Art stammen von W. Herz[1]) für *LiCl*-Lösungen in Wasser-Aceton. Da aber die Löslichkeit von *NaBr* und *LiCl* in reinem Alkohol sehr klein ist, so ist es schwer ersichtlich, wie in vorliegendem Falle eine Verschiebung der Konstante im Sinne der Bildung eines Solvats angenommen werden kann.

Es liegt somit die Annahme nahe, in alkoholischen Lösungen die Anionen nach ihrer Solvatationsfähigkeit in die Reihe $J > Br > Cl$ zu ordnen. Da jedoch die Konstante der Gleichung (1) nicht nur von der Affinität des Salzes zum Alkohol, sondern auch von dessen Affinität

[1]) W. Herz, Z. physikal. Chem. **131**, 398. 1928.

zum Wasser abhängt, so bedarf ein solcher Schluss einer weiteren Stütze. Eine solche dürfte wohl die Diskussion von Anomalien bei den Molekulargewichtsbestimmungen in nichtwässerigen Lösungen und von Löslichkeitsverhältnissen ergeben[1]). Andererseits wird die Löslichkeit der Salze bekanntlich nicht nur durch ihre Neigung zur Solvatation, sondern auch durch niedrige Schmelztemperatur bedingt[2]).

Es sind daher auch die Löslichkeitsverhältnisse als Beweise noch nicht völlig stichhaltig, um so mehr, als nach ULICH[3]) die Bestimmungen der Ionensolvatation in Alkohol und anderen Lösungsmitteln aus Ionenbeweglichkeiten dieselbe Reihenfolge wie in Wasser, also $Cl > Br > J$ geliefert haben.

Man könnte versuchen für unsere Zwecke die Löslichkeitsangaben in folgender Weise auf die Schmelztemperaturen zu reduzieren: man setzt die Löslichkeit in Molprozent dem Solvatationsgrad direkt und der absoluten Schmelztemperatur des Salzes umgekehrt proportional, und erhält so für jedes Salz einen bestimmten konventionellen Wert, der für den Solvatationsgrad charakteristisch ist. Durch diese einfache Annahme gewinnt man wenigstens einen qualitativen Überblick über die Verhältnisse in den Halogenidreihen der Alkalimetalle. Tabelle 6 zeigt diese Werte für die Lithiumsalze.

Tabelle 6.

	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	$C_5H_{11}OH$
LiCl	231	211	194	169	141
LiBr	197	—	—	—	—
LiJ	131	325	343	229	380

Die Solvatationszahlen in Wasser fallen in der Reihe $LiCl > LiBr > LiJ$ ab, was nicht nur mit den meisten Bestimmungen der Ionenhydratation, sondern auch mit den neuesten Angaben über feste Hydrate der betreffenden Salze übereinstimmt[4]). In Alkoholen dagegen

[1]) Vgl. z. B. P. WALDEN, Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln. S. 118. P. WALDEN, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. S. 455ff., 459, 464ff. Löslichkeitsdaten: A. SEIDELL, Solubilities of inorganic and organic compounds (1919). In bezug auf Löslichkeitsanomalien ist besonders *LiJ* interessant, vgl. TURNER und A. BISSETT, J. Chem. Soc. London **103**, 1904. 1913. **105**, 1777. 1914. [2]) J. H. HILDEBRAND, Solubility. S. 166, 169, 172. [3]) ULICH, Trans. Faraday Soc. **23**, 392. 1927. [4]) G. HÜTTIG und W. STEUDEMANN, Z. physikal. Chem. **126**, 105. 1927.

sind die Solvatationszahlen des LiJ überall höher als die des $LiCl$. Bei den Na- und K-Salzen in Alkohol liegt der Unterschied zwischen J, Br und Cl in derselben Richtung, der absolute Betrag des Effekts ist nur noch grösser. Die korrigierten Löslichkeitsdaten stimmen somit mit den Bestimmungen der Oberflächenspannung gut überein.

Diese Arbeit habe ich als Mitarbeiter des Forschungskatheders für anorganische Chemie ausgeführt, dessen Vorsitzenden, Herrn Prof. Dr. J. S. Teletew, ich für seine zahlreichen Ratschläge auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Charkow, Chem. Laborat. d. Instituts f. Volkswirtschaft.

Röntgenanalyse der Thallium-Antimon-Legierungen.

Von

Elis Persson und Arne Westgren.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen 21. 7. 28.)

Übersicht.

Eine röntgenographische Analyse des *Tl-Sb*-Systemes hat ergeben, dass die hier auftretende intermediäre Phase ein verwickeltes, raumzentriert kubisches Gitter hat. Aus den Röntgendaten und aus der Zusammensetzung der Phase ist zu schliessen, dass ihr die Formel Tl_7Sb_2 zukommt. Die Gitterdimensionen des Thalliums und des Antimons werden genau ermittelt.

R. S. Williams[1]) hat das Thallium-Antimon-System nach den üblichen metallographischen Arbeitsverfahren untersucht und gibt ein Zustandsdiagramm desselben an, nach dem nur die intermediäre Phase Tl_3Sb hier auftreten sollte.

T. Barth[2]) hat voriges Jahr dieses Diagramm durch eine Röntgenanalyse nachgeprüft und meint aus seinen Photogrammen schliessen zu können, dass die intermediäre Phase ein Gitter vom *CsCl*-Typus habe und demgemäss als eine feste Lösung von Thallium in der Verbindung *TlSb* aufgefasst werden könne. Er hält es auch für wahrscheinlich, was auch später von V. M. Goldschmidt[3]) bestätigt worden ist, dass die Legierungen mit etwa 10 % *Sb* ein flächenzentriert kubisches Gitter haben, und dass sie also eine weitere Phase darstellen. Nach Goldschmidt besteht diese Kristallart aus einer festen Lösung von Antimon in β-Thallium, d. h. in der Modifikation des Metalls, die in reinem Zustande oberhalb 231° stabil ist. Wenn Thallium mit Antimon legiert wird, sollte der Umwandlungspunkt also erniedrigt werden.

Im Anschluss an die im hiesigen Institute betriebenen Untersuchungen über die Strukturanalogien der Legierungen schien uns die von Barth gefundene einfache raumzentriert kubische *TlSb*-Phase von besonderem Interesse, und um das Homogenitätsgebiet derselben genau festzustellen, haben wir eine Reihe Legierungen dieses Systems hergestellt und röntgenographisch sowie mikroskopisch unter-

[1]) Z. anorg. Chem. **50**, 127. 1906. [2]) Z. physikal. Chem. **127**, 113. 1927.
[3]) Z. physikal. Chem. **133**, 410. 1928.

sucht. Wir fanden dabei, dass BARTH offenbar nur die kräftigsten Interferenzen der intermediären Kristallart beobachtet hat. In den Pulverphotogrammen derselben haben wir tatsächlich dazu noch eine ganze Anzahl anderer Linien gefunden, woraus sich ergibt, dass die Struktur verwickelter ist als die von BARTH angegebene. Ausserdem

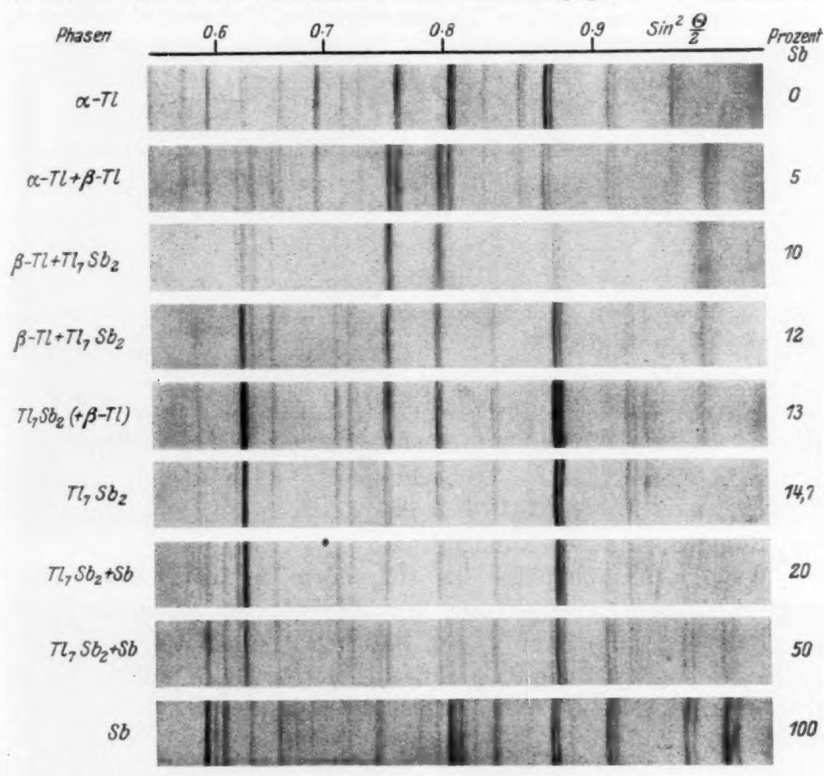


Fig. 1. Pulverphotogramme von *Tl-Sb*-Legierungen. *Fe-K*-Strahlung.

stimmt unsere Bestimmung des Homogenitätsgebietes der Phase mit BARTHs Angaben nicht überein.

Von Kahlbaum bezogenes Thallium und Antimon wurden in kleinen Porzellantiegeln zusammengeschmolzen. Von den Legierungen wurden aus feinen Feilspänen bestehende Pulver hergestellt, die durch eine kurze Erwärmung in Vakuum rekristallisiert wurden.

Aus der Photogrammenreihe der Fig. 1 ersieht man, dass vier Phasen im System auftreten.

α-Thallium hat ein Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung, für das sich die folgenden Parameterwerte ergaben: Kante der Basisfläche $a_1 = 3{\cdot}449$ Å; Höhe des Elementarprismas $a_3 = 5{\cdot}513$ Å (mittlerer Fehler etwa 0·003 Å); $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}599$ [1]). Antimon ist rhomboedrisch mit einer Kantenlänge des flächenzentrierten Elementarrhomboeders $= 6{\cdot}226$ Å und Winkel $= 87^\circ\,24'$ [2]).

Die Legierung mit etwa 5 % *Sb* besteht aus zwei Phasen, teils aus α-Thallium, das mit *Sb* gesättigt ist, teils aus einer Phase mit flächenzentriert kubischem Gitter, dessen Elementarkubus vier Atome enthält. Bei etwa 7 % *Sb* tritt die letztere Phase allein auf; ihr Parameter ist dann 4·842 Å. Wir halten es mit GOLDSCHMIDT für sehr wahrscheinlich, dass diese Kristallart eine feste Lösung von Antimon in β-Thallium darstellt. Als nämlich die 5 %ige Legierung von etwa 250° in Wasser abgeschreckt wurde, bestand sie ausschliesslich aus der kubischen Phase.

Bei noch mehr gesteigertem Antimongehalt tritt die nächste intermediäre Phase in den Legierungen auf. Sie wird bei etwa 14·5 % *Sb* homogen. Schon bei 14·7 % *Sb* kann man im Mikroskop Spuren der Antimonphase beobachten, und bei 20 % *Sb* ist dieselbe so reichlich vorhanden, dass sich ihre Anwesenheit schon deutlich in den Röntgenogrammen kundgibt.

Wie die Antimonphase bei steigendem Antimongehalt immer reichlicher wird, ergibt sich aus den Mikrophotographien der Fig. 2 bis 5. Die Legierung mit 14·7 % *Sb* (chemische Analyse: 14·7 % *Sb*; 85·1 % *Tl*) ist, wie erwähnt, praktisch homogen; nur eine schwache Dendritenseigerung macht sich hier bemerkbar und hier und dort sieht man winzige eutektische Gebiete der intermediären Phase und Antimon. In der Legierung mit etwa 17 % *Sb* ist viel mehr Eutektikum zu sehen; die intermediäre Phase ist aber hier noch primär ausgeschieden. Die Legierung mit etwa 20 % *Sb*, die nach BARTH homogen sein sollte, ist, wie WILLIAMS auf Grund seiner thermischanalytischen Beobachtungen richtig geschlossen hat, eutektisch. Die Legierung mit etwa 55 % *Sb* enthält grosse primär ausgeschiedene Antimonkristalle.

---

[1]) Vgl. G. R. LEVI, Nuovo Cimento, Mai-Juni 1924; Oktober 1926. G. ASAHARA und T. SASAHARA, Scientif. Papers Inst. of Phys. and Chem. Res. **5**, 79. 1926.

[2]) Vgl. R. W. JAMES und N. TUNSTALL, Philos. Mag. (6) **40**, 233. 1920. A. J. BRADLEY, Philos. Mag. (6) **47**, 657. 1924.

Unter den Röntgeninterferenzen der intermediären Phase sind, wie erwähnt, die von BARTH beobachteten die stärksten, es kommen jedoch, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wo die $\sin^2 \frac{\theta}{2}$-Werte (θ = Abbeugungswinkel) der sämtlichen wahrgenommenen Interferenzen ver-



Fig. 2. 14·7% *Sb*. 300×

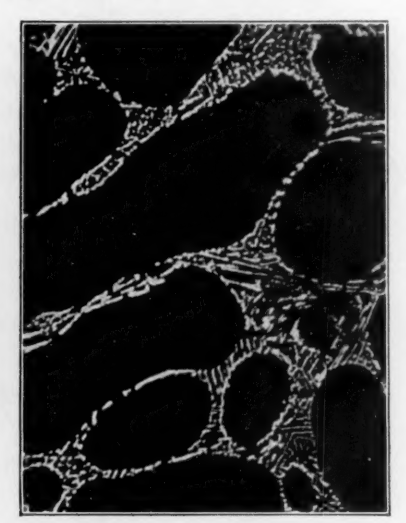


Fig. 3. 17% *Sb*. 300×



Fig. 4. 20% *Sb*. 300×



Fig. 5. 35% *Sb*. 300×

zeichnet sind, auch viele andere Linien vor, von denen einige sogar ziemlich kräftig sind. In der Tabelle ist auch die geschätzte relative Intensität, I, der Linien angegeben; s.s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittelstark und st. = stark.

Mit Rücksicht auf die Tatsache, dass die $\sin^2\frac{\theta}{2}$-Werte der sechs kräftigsten Interferenzen, wie BARTH gefunden hat, einfache Vielfache einer Konstante sind, ist es sehr wahrscheinlich, dass das Gitter kubisch ist. Die sämtlichen Interferenzen sind auch tatsächlich mit einem raumzentrierten kubischen Gitter vereinbar, dessen Parameter dreimal so gross wie der von BARTH angegebene ist. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, genügen die $\sin^2\frac{\theta}{2}$-Werte der folgenden quadratischen Form:

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}00695 \sum h^2 \ldots\ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}00698 \sum h^2 \ldots\ldots K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}00572 \sum h^2 \ldots\ldots K_{\beta}.$$

$\sum h^2$ bedeutet die Summe der Quadrate der MILLERschen Indices der reflektierenden Netzebenen. Die Photogramme wurden mit *Fe-K*-Strahlung aufgenommen ($\lambda_{\alpha_1} = 1{\cdot}932$ Å; $\lambda_{\alpha_2} = 1{\cdot}936$ Å; $\lambda_{\beta} = 1{\cdot}753$ Å).

Gemäss den obigen Formeln sollte der Gitterparameter 11·59 Å betragen. Für die Legierung mit 14·7 % *Sb* ergab sich die Dichte zu 10·67. Die Zahl der Atome im Elementarkubus berechnet sich demgemäss zu 54·1, d. h. 54. Da die Interferenzen der betreffenden Kristallart genau dieselbe Lage haben, wenn sie mit β-Thallium oder mit Antimon im Gleichgewicht ist, muss das Homogenitätsgebiet eng sein, eine Schlussfolgerung, die auch durch mikroskopische Beobachtungen einer Anzahl Legierungen im Intervalle 13 bis 15 % *Sb* bestätigt werden konnte. Da die homogene Phase, wie erwähnt, etwa 14·5 % *Sb* enthält, besteht die Atomgruppe im Elementarkubus also aus 42 Thallium- und 12 Antimonatomen. Die Formel der intermediären Kristallart ist demgemäss Tl_7Sb_2 (mit 14·6 % *Sb*). Die Phase scheint sich denjenigen Kristallarten anzureihen, welche, wie z. B. α-Mangan und γ-Messing, durch ein von der einfachen raumzentriert kubischen Struktur wenig verschiedenes Gitter gekennzeichnet sind.

Tabelle 1. **Pulverphotogramme der intermediären *Tl*-*Sb*-Phase.**

I	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Strahlung	Σh^2	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
m.	0·084	α	12	0·00700
m.	0·103	β	18	0·00572
st.	0·1245	α	18	0·00692
s.s	0·206	β	36	0·00572
m.	0·251	α	36	0·00697
s.s.	0·263	β	46	0·00572
s.s.	0·274	β	48	0·00571
m.	0·3085	β	54	0·00572
s.	0·3195	α	46	0·00695
s.	0·3325	α	48	0·00693
st.	0·3755	α	54	0·00692
s.	0·4105	β	72	0·00570
m.	0·459	α	66	0·00695
st.	0·5015	α	72	0·00696
s.	0·5145	β	90	0·00572
s.s.	0·5295	α	76	0·00697
s.s.	0·567	α	82	0·00692
s.s.	0·582	β	102	0·00571
s.s.	0·618	β	108	0·00572
st.	0·6255	α_1	90	0·00695
m.	0·628	α_2	90	0·00698
s.	0·653	α_1	94	0·00695
s.s.	0·655	α_2	94	0·00697
s.s.	0·6825	α_1	98	0·00696
s.	0·709	α_1	102	0·00695
s.	0·7115	α_2	102	0·00698
s.	0·721	β	126	0·00572
s.s.	0·737	α_1	106	0·00695
m.	0·750	α_1	108	0·00694
m.	0·753	α_2	108	0·00697
s.	0·793	α_1	114	0·00696
s.	0·795	α_2	114	0·00698
s.s.	0·8215	α_1	118	0·00696
s.s.	0·825	α_2	118	0·00699
s.	0·8345	α_1	120	0·00695
s.s.	0·838	α_2	120	0·00698
st.	0·876	α_1	126	0·00695
st.	0·8795	α_2	126	0·00698
s.s.	0·903	α_1	130	0·00695
s.s.	0·907	α_2	130	0·00698
s.	0·9175	α_1	132	0·00695
s.	0·921	α_2	132	0·00698
s.	0·927	β	162	0·00572
s.s.	0·959	α_1	138	0·00695
s.s.	0·963	α_2	138	0·00698

Zusammenfassung.

Eine Röntgenanalyse des Thallium-Antimon-Systems hat gezeigt, dass die folgenden vier Phasen hier vorkommen:

1. α-Thallium, dass in reinem Zustande ein Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung mit den folgenden Parameterwerten hat:

Kante der Basisfläche $a_1 = 3{\cdot}449$ Å; Höhe des Elementarprismas $a_3 = 5{\cdot}513$ Å; $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}599$.

2. Eine Phase mit etwa 7% *Sb*, wahrscheinlich eine feste Lösung von Antimon in β-Thallium, die ein flächenzentriert kubisches Gitter mit dem Parameter 4·842 Å hat.

3. Eine zweite intermediäre Phase, deren Zusammensetzung der Formel Tl_7Sb_2 entspricht, und die ein verwickeltes kubisches Gitter hat. Der Gitterparameter beträgt 11·59 Å, und der Elementarkubus enthält 54 Atome.

4. Antimon, für dessen flächenzentriertes Elementarrhomboeder die Kantenlänge 6·226 Å und der Winkel 87° 24′ gefunden wurden.

Stockholm, Institut für allg. und anorg. Chemie der Universität, Metallographisches Institut, Juni 1928.

Kapillarelektrische Erscheinungen und Häutchenbildung am flüssigen Gallium.

Von

A. Frumkin und A. Gorodetzkaja.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 7. 28.)

Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung zwischen Gallium und verschiedenen wässerigen Lösungen von der Polarisation wurde mittels eines U-förmigen Kapillarelektrometers untersucht und die unter bestimmten Bedingungen auftretende Häutchenbildung beobachtet.

Metallisches Gallium schmilzt bei 29·75°[1]) und kann dementsprechend für kapillarelektrische Messungen ausgenützt werden. Es schien uns lohnend, die Elektrokapillarkurve vom flüssigen *Ga* aufzunehmen, einerseits weil wir die Lage ihres Maximums mit der Lage des Maximums für *Hg* vergleichen wollten, andererseits weil *Ga* zu den leicht passivierbaren Metallen gehört[2]), so dass man hoffen konnte, auf diesem Wege den Zusammenhang zwischen Passivität und Oberflächenbeschaffenheit des Metalls zu erforschen. Es standen uns 3 g des von der Firma A. Hilger bezogenen Metalls zur Verfügung. Nach den Angaben der Firma enthält es folgende Verunreinigungen: Indium 0·16 %; Zink 0·10 %; Blei 0·01 % und spektroskopische Spuren von Natrium und Silber. Die Menge *Ga* war leider zu klein, um von einem Kapillarelektrometer mit einem konischen Kapillarrohre Gebrauch machen zu können; wir mussten uns auf Versuche mit einem gewöhnlichen U-förmigen Elektrometer beschränken. Die Anordnung ist auf Fig. 1 abgebildet. Die Lösung, mit der die Elektrokapillarkurve aufgenommon wurde, befand sich in *A*; mittels eines Gasbrenners wurde sie von unten bis 30° angewärmt. In der breiteren Röhre des Elektrometers *b* musste man über dem *Ga* in allen Versuchen eine 0·25 norm. *KOH* + norm. *KCl*-Lösung schichten, um einen

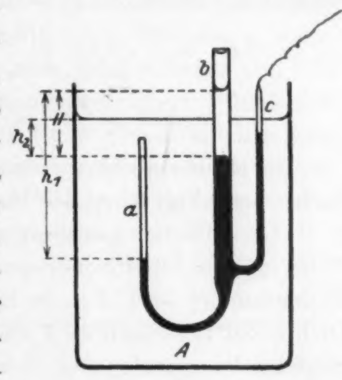


Fig. 3.

[1]) Richards. J. Amer. Chem. Soc. **43**, 283. 1921. [2]) Loc. cit. S. 277.

gut ausgebildeten Meniscus zu bekommen. An der Luft bedeckt sich nämlich die Oberfläche von *Ga* bald mit einem Oxydhäutchen, das Metall fängt an am Glase zu haften und die Ablesung der Meniscushöhe wird unmöglich; dagegen bleibt die Oberfläche in einer alkalischen Lösung vollkommen blank. Auf das Rohr *b* war ein Kautschukschlauch aufgesetzt, so dass der Luftdruck über der Metalloberfläche in *b* nach Belieben variiert werden konnte. Die Zuleitung des polarisierenden Stromes erfolgte mittels eines Platindrahtes, welcher in ein drittes seitliches Rohr *c* eingeschmolzen war. Der Platindraht konnte nicht direkt in das Rohr *b* eingeführt werden, weil an der Kontaktstelle zwischen *Pt* und *Ga* eine lebhafte Wasserstoffentwicklung einsetzte, sobald diese mit der Lösung in Berührung kam. Die unpolarisierbare Elektrode war eine Normalkalomelelektrode, welche mittels eines Zwischengefässes mit ges. *KCl* und eines Hebers (auf Fig. 1 nicht abgebildet) mit der Lösung in *A* verbunden war. Die vertikalen Abstände wurden mittels eines horizontalen, längs einer vertikalen Achse verschiebbaren Mikroskopes mit Okularmikrometer bestimmt. Die Berechnung der Grenzflächenspannung Gallium/Lösung γ geschah nach der Formel

$$\left.\begin{aligned}(h_1 + \frac{1}{3} r_1) g d_1 + \frac{2\gamma}{r_1} &= (h_1 - h_2 + \frac{1}{3} r_1 - \frac{1}{2} r_2) g d_{Ga} \\ &+ (H + \frac{2}{3} r_2) g d_2 + \frac{2\gamma'}{r_2} - \frac{2\gamma''}{r_2}\end{aligned}\right| \quad (1)$$

Die Buchstaben in dieser Formel haben folgende Bedeutung (siehe auch Fig. 1): r_1 der Radius des Rohres *a*, r_2 der des Rohres *b*, γ' die Grenzflächenspannung unpolarisiertes *Ga*/norm. *KCl* + 0·25 norm. *KOH*, γ'' die Oberflächenspannung dieser Lösung (etwa 73 absolute Einheiten bei 30°), d_{Ga} die Dichte des Galliums (6·095), d_1 und d_2 die Dichte der Lösungen in *A* und *b*. Bei unseren Messungen kamen zwei Kapillarelektrometer zur Verwendung: Elektrometer I, $r_1 = 0{\cdot}0497$, $r_2 = 0{\cdot}112$ und Elektrometer II, $r_1 = 0{\cdot}0273$ und $r_2 = 0{\cdot}104$. Zunächst wurde die Grösse γ' bestimmt, indem in das Glas *A* dieselbe Lösung wie in *b* eingeführt wurde. Versuche mit dem Elektrometer I ergaben $\gamma' = 519$ absolute Einheiten, Versuche mit Elektrometer II $\gamma' = 528$ absolute Einheiten. Zur Kontrolle wurde noch mit Elektrometer II die maximale Oberflächenspannung von *Hg* in einer norm. *KOH*-Lösung bestimmt und 430 absoluten Einheiten gleich gefunden (24°). Der genaue, aus den Angaben von Gouy[1]) berechnete

[1]) Gouy, Ann. phys. (9) **6**, 25. 1916; Ann. chim. phys. (7) **29**, 145. 1903.

Wert ist 425 absolute Einheiten, wir können also die mit unserem Elektrometer bestimmten Werte als genügend zuverlässig betrachten. Mit Hilfe des Wertes $\gamma' = 528$ wurden die in der Tabelle 1 angeführten Werte der Grenzflächenspannung *Ga*/Lösung für Lösungen verschiedener Zusammensetzung ermittelt; es kam dabei das Elektrometer II zur Verwendung. In jeder Lösung wurden für einen oder zwei φ-Werte (φ bedeutet die P.D., die zwischen Normalkalomelelektrode und Gallium im Elektrometer angelegt wurde) die γ-Werte nach Gleichung (1) bestimmt und für die übrigen Polarisationen mit Hilfe der mittels eines Okularmikrometers ermittelten Verschiebungen des Meniscus im Kapillarrohre berechnet. Vor der Ablesung wurde der Meniscus immer durch Auflegung eines Druckes auf das Rohr *b* lebhaft hin- und herbewegt. Die angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus wenigstens fünf, meistens aus zehn Beobachtungen, die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwerte überstiegen nie 2%. Die Werte, die mit einem Fragezeichen versehen sind, sind wegen starker Wasserstoffentwicklung und Anwachsen des Reststromes nicht zuverlässig. Die Messungen in den stark alkalischen Lösungen machten keine besonderen Schwierigkeiten, in den stark saueren Lösungen wirkt die Wasserstoffentwicklung, die übrigens in allen Lösungen, wenn auch mit kleinerer Geschwindigkeit, vor sich geht, störend ein. In den Lösungen, deren Reaktion sich der neutralen nähert, bilden sich an der Grenze zwischen Metall und Glas leicht Oxydhäutchen aus die den Meniscus unbeweglich machen und schliesslich zu einem Zerreissen des Metallfadens führen. Das Elektrometer muss dann mit konzentrierter Salzsäure nachgespült werden.

Tabelle 1.

φ	γ					
	norm. *KOH*	norm. *KCl* + 0·1 norm. *KOH*	norm. *KCl* + 0·001 norm. *KOH*	norm. *KCl* + 0·001 norm. *HCl*	norm. *KCl* + 0·1 norm. *HCl*	ber. nach Gl. (2)
0·8					588	
0·9					592	592
1·0				590	591	591
1·2		539	566	580	584 (?)	581
1·4	519	534	554	562		562
1·6	517	528	531	532		533
1·8	490	492	496	498 (?)		495
2·0	460 (?)		468 (?)			447

Die fünf durchgemessenen Elektrokapillarkurven sind auf Fig. 2 dargestellt, die punktierten Teile der Kurven sind wegen starker Wasserstoffentwicklung unsicher. Wir haben auch zahlreiche Messungen des Reststromes i ausgeführt; in der norm. KOH-Lösung kehrt sich das Zeichen des Reststromes zwischen $\varphi = 1{\cdot}4$ und $\varphi = 1{\cdot}6$ um, so dass $\varphi = 1{\cdot}4$ noch einer anodischen, und $\varphi = 1{\cdot}6$ schon einer kathodischen Polarisation des Meniscus entspricht. In der 0·1 norm. HCl + norm. KCl-Lösung liegt der Umkehrpunkt des Stromes bei etwa 0·9; das natürliche Potential des Galliums ist also in der saueren Lösung um etwa 0·6 Volt edler als in der alkalischen.

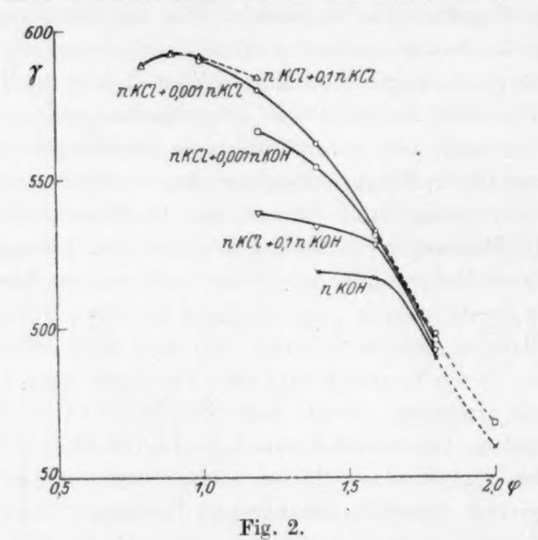


Fig. 2.

Aus Tabelle 1 und Fig. 2 ist es ersichtlich, dass die Oberflächenspannung des Ga durch das OH'-Ion stark deprimiert wird; die Depression verschwindet bei wachsender kathodischer Polarisation. Es wurden noch einige Messungen mit Lösungen anderer Zusammensetzungen ausgeführt, deren Resultate hier angeführt werden sollen. Die Zahl der Einzelmessungen betrug in diesen Fällen nur drei oder vier: norm. Na_2SO_4 + 0·001 norm. H_2SO_4; $\varphi = 1{\cdot}0$, $\gamma = 588$; $\varphi = 1{\cdot}2$, $\gamma = 578$; $\varphi = 1{\cdot}4$, $\gamma = 560$; $\varphi = 1{\cdot}6$, $\gamma = 533$; norm. Na_2SO_4 + 0.1 norm. H_2SO_4; $\varphi = 1{\cdot}0$, $\gamma = 592$; norm. KJ + 0·001 norm. H_2SO_4; $\varphi = 1{\cdot}0$, $\gamma = 579$; $\varphi = 1{\cdot}2$, $\gamma = 577$; $\varphi = 1{\cdot}4$, $\gamma = 560$; $\varphi = 1{\cdot}6$, $\gamma = 532$. —

Die Na_2SO_4-Kurven fallen mit den Kurven der KCl-Lösungen, die denselben Aciditätsgrad haben, nahe zusammen: das J'-Ion ruft bei

nicht zu grossen φ-Werten eine Erniedrigung der Oberflächenspannung hervor, die aber viel geringer ist, als die an einer *Hg*-Oberfläche beobachtete. Vermindert man, vom kathodischen Ende der Kurve ausgehend, den Wert von φ, so beobachtet man, wie es aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ein schnelles Ansteigen der Oberflächenspannung, das dann langsamer wird. In der am stärksten saueren Lösung geht φ durch ein richtiges Maximum, welches bei etwa $\varphi = 0{\cdot}9$ Volt liegt. Setzt man die Verkleinerung von φ weiter fort, so treten bei einem φ-Werte, der um so grösserer ist, je stärker alkalisch die Lösung ist, folgende Erscheinungen auf, zu deren Beobachtung das Elektrometer mit der breiteren Kapillarröhre sich als das geeignetere erwies. Nach dem Anlegen der Spannung fängt der Meniscus im Kapillarrohre an allmählich zu steigen. Die Geschwindigkeit der Bewegung des Meniscus hängt von dem Werte von φ ab. Es seien hier zwei Zeitkurven angeführt; die polarisierende Spannung, deren Wert angegeben ist, wurde im Zeitpunkte $t = 0$ angelegt; in diesem Moment war $H = h_2$.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Lösung norm. KCl + 0,25 norm. KOH. Elektrometer I.

t in Minuten	$h_1 - h_2$ in Zentimeter	i
	$\varphi = 1{\cdot}2$	
0	2·57	$11{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$
15	2·33	$4{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
55	1·82	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$
90	1·55	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$
135	1·30	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$
165	1·19	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$
250	0·71	
310	0·54	
370	0·34	
440	0·10	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$
500	− 0·08	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$
560	− 0·20	
1140	− 0·30	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$
	$\varphi = 0{\cdot}0$	
1	1·44	$36 \cdot 10^{-6}$
2	0·44	
5	0·10	
8	− 0·38	
17	− 0·84	
31	− 0·86	

Auch bei $\varphi = 1{,}4$ treten in der Lösung der angegebenen Zusammensetzung diese Erscheinungen nach längerer Zeit auf; so sank

in einem Versuche die Grösse $h_1 - h_2$ binnen 2 Stunden von 2·65 cm auf 2·43 cm; die Erniedrigung der Oberflächenspannung mit der Zeit ist aber so gering, dass die Messung des Anfangswertes von γ keine Schwierigkeiten macht. Bei höheren φ-Werten ändert sich die Grösse $h_1 - h_2$ mit der Zeit nicht, wenn man nur die Wasserstoffblasen, die das Metall im Rohre b aufblähen, mit einem Glasfaden entfernt. Aus der Tatsache, dass der Meniscus in das engere Rohr eindringt und mit der Zeit sich sogar höher als im breiteren Rohre einstellt, folgt, dass die Oberflächenspannung des Galliums in dieser Lösung bei φ-Werten, die kleiner als 1·4 sind, stark abfällt. Genaue quantitative Angaben über ihre Grösse sind aber nicht möglich, denn versucht man einige Zeit nachdem das Aufsteigen des Meniscus begonnen hat, diesen in eine oszillatorische Bewegung durch Auflegen eines veränderlichen Luftdruckes auf die Oberfläche in b zu versetzen, so sieht man, daß der Meniscus in a seine Beweglichkeit vollkommen verloren hat; er ist mit einer festen Haut bedeckt. Durch einen genügend starken Druck kann man die Haut zum Zerreissen bringen und den Meniscus in das Rohr a weiter hineinpressen, nach einiger Zeit bildet sich die Haut aber wieder. Die Haut ist zunächst unsichtbar. Versucht man aber das Metall zurückzuziehen, indem man in b einen Unterdruck erzeugt, so schrumpft die Haut wie ein Handschuh, aus dem man die Finger herauszieht, und wird dadurch wahrnehmbar. Wurde die polarisierende Spannung während einer genügend langen Zeit angelegt, so dass das Häutchen sich gut ausbilden konnte, so hinterbleiben, nachdem der Meniscus sich zurückgezogen hat, im Rohre a bräunliche Fetzen, die sich in der alkalischen Flüssigkeit sogar nach einigen Tagen nicht auflösen; mit der Zeit werden sie aber grau und durchsichtig. Dieselben Erscheinungen — Schrumpfen des Häutchens und Fetzenbildung — beobachtet man noch viel besser, wenn man nach der anodischen Polarisation eine Spannung anlegt, die einer starken kathodischen Polarisation entspricht, z. B. $\varphi = 1{,}8$. Sehr charakteristisch und kennzeichnend für eine Häutchenbildung ist auch die Form, die die Galliumoberfläche im Kapillarrohre bei lange andauernder anodischer Polarisation annimmt. Nachdem die Polarisation einige Zeit gedauert hat, so dass $h_1 - h_2$ etwa gleich Null geworden ist, bildet sich im Kapillarrohre statt des normalen halbkugelförmigen Meniscus (Fig. 3, 1) eine Art Zunge, die nach oben (im Gesichtsfeld des Mikroskopes nach unten) ragt; das Metall hat sich von den Wänden des Rohres losgelöst und wird von einer festen

Hülle gehalten (Fig. 3, 2). Öfters beobachtet man nach einiger Zeit, dass das Häutchen an der Spitze der Zunge von Kapillarkräften durchgerissen wird und es bildet sich ein Tröpfchen aus, welches ebenfalls von einer festen Haut umgeben wird (Fig. 3, 3). Letzterer Vorgang kann sich zwei- oder dreimal wiederholen, so dass schliesslich ein merkwürdiges perlenschnurartiges Gebilde entstehen kann. Über die Faktoren, von denen die Kinetik des Eindringens des Meniscus in das Kapillarrohr abhängt, kann man folgendes aussagen. Die Geschwindigkeit der Bewegung des Meniscus wird dadurch stark herabgesetzt, daß die Oberflächenhaut die Eigenschaften eines festen Körpers hat und dem von unten ausgeübten Drucke nur langsam nachgibt. Dieser Widerstand kommt besonders dann zur Geltung, wenn sich die Haut gut ausgebildet hat und der Meniscus auch durch einen äusseren Druck nicht mehr in Bewegung gesetzt werden kann. Sorgt man durch andauerndes Klopfen auf *b* dafür, dass das Häutchen ständig durchgerissen wird, so steigt der Meniscus im Rohre *a* schneller auf und stellt sich auf einer grösseren Höhe ein; auf diese Weise konnte man mit dem Elektrometer I bis zu — 1·5 cm gleichen $h_1 - h_2$-Werten gelangen; dabei bilden sich die auf Fig. 3 abgebildeten Formen nicht, das Metall füllt den ganzen Querschnitt der Röhre aus. Es würde aber verfehlt sein anzunehmen, dass der Endwert der Oberflächenspannung sich gleich einstellt und dass die Langsamkeit, mit der die Endlage des Meniscus erreicht wird, nur von seiner kleinen Beweglichkeit abhängt. Legt man nämlich auf die Metalloberfläche in *h* einen konstanten Überdruck, welcher z. B. 2 cm der Metallsäule entspricht, auf und wartet bis unter dem Einflusse der anodischen Polarisation die Grösse $h_1 - h_2$ einen kleinen negativen Wert erreicht hat, so geht der Meniscus augenblicklich zurück, wenn der Überdruck aufgehoben wird. Daraus folgt, dass die Oberflächenspannung im Kapillarrohre in diesem Stadium des Vorganges ihren niedrigen Endwert noch nicht erreicht hat. Die Ausbildung des Häutchens bei der anodischen Polarisation spielt also eine doppelte Rolle. Einerseits wird durch diesen Vorgang die Oberflächenspannung des Metalls herabgesetzt, so dass es unter dem Einflusse des Kapillardruckes des

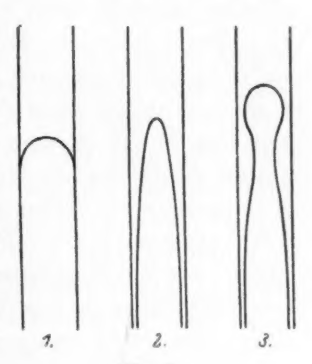


Fig. 3.

Metalls in *b* in das engere Rohr auf ein Niveau, welches höher liegt als das Niveau des Metalls im breiteren Rohre, hereingedrückt wird; andererseits geht aber mit der Ausbildung des Häutchens eine Verminderung der Beweglichkeit des Meniscus Hand in Hand, welche schliesslich ihn zum Stillstehen bringt. Wir können dementsprechend aus der Grösse von $h_1 - h_2$ nur einen recht ungenauen oberen Grenzwert der Oberflächenspannung, die dem Endzustande der polarisierten Galliumoberfläche entspricht, berechnen. Geht man bei dieser Berechnung von den grössten negativen $h_1 - h_2$-Werten, die wir beobachtet haben, aus, so kommt man nach Gleichung (1) zu auffallend geringen γ-Werten, z. B. 40 absolute Einheiten, in einem Falle sogar -5 absolute Einheiten. Wenn auch diesen Werten keine quantitative Bedeutung zugeschrieben werden kann, so ist es doch zweifellos, dass die Oberflächenspannung der Galliumoberfläche durch die Häutchenbildung nahezu auf Null heruntergedrückt wird. Das Oxydhäutchen, welches das Gallium bedeckt, kann also keinesfalls einfach als eine nur mechanisch mit dem Metall zusammenhängende Hülle betrachtet werden — eine solche würde nur ein Hindernis für das Eindringen des Metalls in das Kapillarrohr vorstellen — mit anderen Worten, die scheinbare Oberflächenspannung des Metalls vergrössern. Das Häutchen ist vielmehr als an der Metalloberfläche adsorbiert zu betrachten. Nach dem, was wir früher über die Beeinflussung der Oberflächenspannung des Metalls durch die OH'-Ionen gesagt haben, ist es sehr wahrscheinlich, dass als das erste Stadium der Häutchenbildung die Entstehung einer Schicht adsorbierter OH'-Ionen zu betrachten ist. Diese geht bei steigender anodischer Polarisation (Verminderung von φ) in eine monomolekulare, adsorbierte Oxyd- oder Hydroxydschicht über, die sich dann schliesslich in ein polymolekulares, der unmittelbaren Beobachtung zugängliches Häutchen verdickt. Der Zusammenhang zwischen Metall und Häutchen ist also nicht als ein mechanischer, sondern als ein chemischer, durch sehr grosse Adsorptionskräfte bedingter zu betrachten. Die Frage, ob bei den Passivitätserscheinungen monomolekulare, durch Primärvalenzen adsorbierte Schichten oder polymolekulare Oxydhäute wirksam sind, ist in der Literatur öfters diskutiert worden. Das Bild, welches wir hier skizziert haben, gibt beiden Vorstellungen recht und ist vielleicht geeignet, alle Stadien des Vorganges der Ausbildung eines Häutchens bei der Passivierung des Metalls zu umfassen. Sollte sich aber auch im folgenden diese Vorstellung als nicht richtig erweisen, so bleibt es jedenfalls sichergestellt,

dass die Beobachtungen an einer flüssigen Metalloberfläche uns eher einen umfassenden Überblick über diese Erscheinungen gewähren können, als die Beobachtungen, die an festen Oberflächen angestellt werden. Solange φ positiv oder gleich Null ist, wird die auf dem *Ga* sitzende Haut erst dann sichtbar, wenn das Metall sich zurückzieht und die Haut unter Schrumpfung sich loslöst; vergrössert man aber die anodische Polarisation, indem man φ negativ (etwa -2 Volt gleich) macht, so sieht man, dass die Oberfläche des Galliums dunkel wird; sie bleibt aber dabei ganz glatt und glänzend, eine sichtbare Trübung tritt nicht auf.

Die hier beschriebenen Erscheinungen beziehen sich in erster Linie auf eine norm. $KCl + 0{\cdot}25$ norm. KOH-Lösung; eine norm. KOH-Lösung verhielt sich übrigens ganz ähnlich. In einer norm. $KCl + 0{\cdot}001$ norm. KOH-Lösung trat deutliche Häutchenbildung erst bei $\varphi = 1{\cdot}1$ auf. In einer norm. $KCl + 0{\cdot}001$ norm. HCl-Lösung konnte bei $\varphi = 0{\cdot}94$ noch keine Häutchenbildung beobachtet werden, dagegen trat diese sehr deutlich bei $\varphi = 0{\cdot}91$ auf. In norm. $KCl + 0{\cdot}1$ norm. HCl behält der Meniscus auch bei $\varphi = 0{\cdot}8$ längere Zeit seine Beweglichkeit, so dass der Wert der Oberflächenspannung für dieses Potential leicht gemessen werden kann (Tabelle 1). Nach einigen Stunden fängt der Meniscus aber an, unter Häutchenbildung im Kapillarrohre zu steigen; dieselben Erscheinungen treten in norm. $Na_2SO_4 + 0{\cdot}001$ norm. H_2SO_4 bei $\varphi = 0{\cdot}8$ schon nach einigen Minuten auf, so dass das SO_4''-Ion im Vergleiche mit dem Cl'-Ion auf die Häutchenbildung einen günstigeren Einfluss auszuüben scheint. Die Häutchen, die in den saueren Lösungen entstehen, sind leichter dehnbar und weniger steif als die, die man in alkalischen Lösungen bekommt, im übrigen scheinen keine wesentlichen Unterschiede zu bestehen. Es lässt sich zur Zeit allerdings nicht entscheiden, ob die chemische Zusammensetzung der Häutchen in allen Fällen dieselbe ist. Die Beobachtungen werden in den saueren Lösungen durch die stärkere Wasserstoffentwicklung erschwert.

Die Häutchenbildung kann auch in einem Reagensglas an etwa 3 mm grossen Galliumtröpfchen sehr gut beobachtet und demonstriert werden. In norm. HCl hat ein Galliumtröpfchen dieser Grösse eine nahezu kugelförmige Gestalt. Die Wasserstoffentwicklung ist in der Kälte sehr gering und wird erst beim Erhitzen lebhaft. Berührt man den Tropfen unter der Säure mit einem Platindrahte, so entwickelt sich der Wasserstoff nunmehr am Platindrahte; das auf diese Weise ano-

disch polarisierte Galliumtröpfchen wird dabei ganz flach und seine Oberfläche verliert ihre Beweglichkeit, es tritt sichtbare Häutchenbildung auf. Entfernt man den Draht, so stellt sich die ursprüngliche Gestalt des Tropfens wieder her. Hält man den Draht in einer bestimmten Entfernung über das Gallium, so kann man auf diese Weise den Tropfen in eine lebhafte pulsierende Bewegung versetzen. In einer schwächer saueren Lösung (0·01 norm., 0·001 norm.) tritt die Häutchenbildung bei niedriger Temperatur schon unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs auf, erwärmt man die Flüssigkeit auf eine höhere, von der Konzentration abhängende Temperatur, so verschwindet das Häutchen, die Tropfen ziehen sich zusammen und werden vollkommen beweglich; beim Erkalten tritt, wenn man die Flüssigkeit schüttelt, bei einer ziemlich scharf definierten Temperatur die Häutchenbildung wieder auf, die Tröpfchen verlieren ihre Beweglichkeit, werden flach und auf ihrer Oberfläche treten deutliche Falten auf. Giesst man auf das Metall konzentrierte Salpetersäure, so wird die Metalloberfläche ganz trübe, die Oberflächenspannung wird dabei so stark heruntergedrückt, dass die Metalloberfläche vollkommen horizontal wird. Eine sichtbare Reaktion tritt zunächst nicht auf, das Metall wird von der Salpetersäure passiviert. Nach einiger Zeit beobachtet man aber eine Grünfärbung der Lösung und es bilden sich schwarze Flocken. In einer norm. *KOH*-Lösung sind die Tröpfchen nur wenig flacher als in norm. *HCl*; schüttelt man aber die Flüssigkeit gut durch, so dass das Tröpfchen mit Luft in Berührung kommt, so breitet es sich stark aus; lässt man das Reagensglas dann ruhig stehen, so wird das Tröpfchen nach einigen Sekunden wieder kugelförmig. Der Versuch kann nach Belieben wiederholt werden.

Der maximale Wert der Oberflächenspannung an der Grenzfläche *Ga*/Wasser, den wir beobachtet haben, ist, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, gleich 592 absoluten Einheiten, während für *Hg* diese Grösse 427 absoluten Einheiten gleich ist[1]); der *Ga*-Wert liegt also sehr viel höher als der *Hg*-Wert. Merkwürdigerweise fand Richards[2]), der die Oberflächenspannung von *Ga* und *Hg* in einer CO_2-Atmosphäre bestimmte, für *Ga* einen viel kleineren Wert als für *Hg* (358 und 432). Nicht nur ist diese Änderung der Reihenfolge sehr befremdend, sondern der Wert von Richards ist mit dem von uns beobachteten geradezu unvereinbar. Die Grenzflächenspannung an der Grenze *Ga*/Wasser kann nämlich nicht grösser sein als die Summe der Oberflächen-

[1]) Gouy, loc. cit. [2]) Loc. cit. S. 291.

spannungen von *Ga* und Wasser; $358 + 72 = 430$ wäre also der obere Grenzwert für diese Grösse, was mit den Resultaten unserer Beobachtungen im krassen Widerspruch steht. Die einzige Erklärungsmöglichkeit scheint darin zu bestehen, dass die *Ga*-Oberfläche in den Versuchen von Richards trotz der getroffenen Vorsichtsmassregeln doch von einer monomolekularen Oxydschicht bedeckt war; nach dem, was wir über das Verhalten dieses Metalls jetzt wissen, muss eine Schicht dieser Art die Oberflächenspannung des Galliums stark herunterdrücken.

Die bei der anodischen Polarisation eintretende Häutchenbildung bringt es mit sich, dass der aufsteigende Ast der Elektrokapillarkurve des Galliums der Beobachtung nicht zugänglich ist. Eine Ausnahme stellt in dieser Hinsicht nur die norm. KCl + 0·1 norm. HCl-Lösung dar, in der ein Stück des aufsteigenden Astes noch gerade aufgenommen werden kann. Das Maximum liegt in diesem Falle etwa bei $\varphi = 0{\cdot}9$. Vergleicht man nun die Lage der Punkte der von uns aufgenommenen Elektrokapillarkurven, in denen der Einfluss der OH'-Ionenkonzentration nicht mehr zutage tritt, und sieht man noch von den Punkten ab, die den grössten φ-Werten entsprechen und deren Messung wegen starker H_2-Entwicklung unzuverlässig ist, so fallen alle übrigbleibenden Punkte (in Tabelle 1 unterstrichen) auf eine Kurve. Diese Kurve, deren Maximum bei $\varphi_{\max} = 0{\cdot}9$ und $\gamma_{\max} = 592$ liegt, kann durch die Gleichung

$$592 - \gamma = 120\,(\varphi - 0{\cdot}9)^2 \qquad (2)$$

dargestellt werden. Die nach Gleichung (2) berechneten Werte sind in Tabelle 1 unter ber. angeführt. Die Übereinstimmung mit den unterstrichenen Zahlen ist sehr befriedigend. Aus Gleichung (2) ergibt sich für $\varphi = 1{\cdot}9$ eine Erniedrigung der maximalen Oberflächenspannung gleich 120 absolute Einheiten. Diese Zahl liegt nahe an den Zahlen, die für Quecksilber in norm. Lösungen verschiedener kapillarinaktiver Elektrolyte beobachtet werden. So lässt sich nach den Daten von Gouy die Grösse $\gamma_{\max} - \gamma$ für $\varphi - \varphi_{\max} = 1$ zu 102 für *Hg* in norm. *KOH* und zu 117 für *Hg* in norm. *KCl* berechnen. Die mittlere Neigung des von störenden Einflüssen befreiten absteigenden Astes der Elektrokapillarkurve von *Ga* ist also der mittleren Neigung des absteigenden Astes der Elektrokapillarkurve des *Hg* ungefähr gleich. Es scheint also, als ob dem Werte $\varphi_{\max} = 0{\cdot}9$ im Falle des Galliums dieselbe Bedeutung zugeschrieben werden muss wie dem, der die Lage des Maximums für Quecksilber in Lösungen kapillar-

inaktiver Elektrolyte definiert. Auf die theoretische Bedeutung dieser Feststellung, die wir angesichts der ungenügenden Genauigkeit unserer Messungen allerdings mit Vorbehalt aussprechen, werden wir in einer anderen Arbeit demnächst zurückkommen.

Die Adsorption des OH'-Ions an der *Ga*-Oberfläche, die schliesslich in eine Oxydhäutchenbildung übergeht, ist die für das kapillarelektrische Verhalten des *Ga* am meisten charakteristische Erscheinung. Vergleicht man in dieser Hinsicht das Verhalten von Gallium mit dem von Quecksilber, so fallen hier zunächst grosse Unterschiede auf. Die maximale Oberflächenspannung in einer norm. *KOH*- oder *NaOH*-Lösung ist nämlich für *Hg* 998 gleich, wenn wir den entsprechenden Wert für die Trennungsfläche *Hg*/Wasser mit 1000 bezeichnen. Weiterhin fallen die Elektrokapillarkurven von angesäuerten und alkalisierten Lösungen gleicher Zusammensetzung (z. B. norm. Na_2SO_4 + 0·01 norm. H_2SO_4 und norm. Na_2SO_4 + 0·01 norm. *NaOH* oder norm. *KCNS* + 0·01 norm. *HCNS* und norm. *KCNS* + 0·01 norm. *KOH*), soweit man sie mit einem Gouyschen Elektrometer messen kann, genau zusammen (unveröffentlichte Messungen von Fräulein Kulvarskaja); es sind dennoch einige Tatsachen vorhanden, die darauf hindeuten, dass bei geeigneten Bedingungen, nämlich bei stärkerer positiver Ladung der *Hg*-Oberfläche, das OH'-Ion auch an der *Hg*-Oberfläche eine spezifische Adsorbierbarkeit entfaltet. Es sind das zunächst die Messungen von Patrick und Bachmann[1]) über die Adsorption von Quecksilbersalzen durch tropfendes *Hg*. Diese Autoren fanden nämlich bei Adsorptionsversuchen, die mit Lösungen verschiedener Salze angestellt wurden, dass Quecksilberionen in einer Menge adsorbiert werden, die das Äquivalent der adsorbierten Anionenmenge immer übersteigt. Man kann dieses Verhalten wohl nicht anders deuten, als indem man annimmt, dass neben dem Anion des Salzes auch OH'-Ionen adsorbiert werden. Weiterhin scheint es auch, dass die Bildung von Oxydhäutchen an einer *Hg*-Oberfläche unter gewissen Bedingungen ähnlich wie beim Gallium mit einer starken Erniedrigung der Oberflächenspannung verbunden ist, die aber wohl deswegen nicht so scharf hervortritt, weil diese Häutchen weniger dehnbar sind, als im Falle des *Ga*. Nimmt man die Elektrokapillarkurve von *Hg* mit einem U-förmigen Elektrometer in einer norm. *KOH*-Lösung auf, so können die Messungen bis etwa $\varphi = 0{\cdot}2$ fortgesetzt werden; in diesem Punkte wird der Meniscus infolge der Oxydbildung steif. Setzt man jetzt φ bis 0 herab, so erfolgt keine wesentliche Änderung der Lage des Meniscus; letzterer wird dabei aber trübe und bedeckt sich mit einer braunschwarzen Kruste. Legt

[1]) J. physic. Chem **30**, 134. 1926.

man jetzt eine starke negative Spannung, z. B. $\varphi = -0{,}5$ oder $= -1$ an, so fängt der Meniscus an im Kapillarrohre zu steigen, besonders wenn man auf das Elektrometer klopft. Macht man von einer norm. *KCl* + 0·25 norm. *KOH*-Lösung Gebrauch, so ist die Beweglichkeit des Meniscus etwas grösser; in diesem Falle beobachtet man manchmal, dass auf der Oberfläche des *Hg* unter Durchbruch der Oxydschicht knospenartige Gebilde entstehen, die denen am *Ga* beobachteten ziemlich ähnlich sind. Bei genügend starker anodischer Polarisation ($\varphi = -2$) stellt sich der Meniscus im Kapillarrohre schliesslich höher als in dem breiteren Rohre ein. Versuche, die wir mit Elektrometer I auf diese Weise ausgeführt haben, ergaben nach Gleichung (1) für den Wert der Oberflächenspannung des in einer *KOH*-Lösung anodisch stark polarisierten Quecksilbers Werte, die nahe an Null liegen. Die Verhältnisse liegen hier also in vielen Beziehungen ähnlich wie beim Gallium, es besteht aber der Unterschied, dass während beim Gallium schon die Oxydation mit Luftsauerstoff ausreicht, um Häutchen dieser Art zu erzeugen, im Falle des Quecksilbers die Erscheinungen nur bei starker anodischer Polarisation hervortreten. Die Herabsetzung der Oberflächenspannung des *Hg* in den bekannten Versuchen mit Chromschwefelsäure gehört wohl auch zu dieser Erscheinungsgruppe.

Zusammenfassung.

Es wurden die Elektrokapillarkurven vom flüssigen Gallium in Lösungen verschiedener Zusammensetzung aufgenommen. Der maximale Wert der Oberflächenspannung in norm. *KCl* + 0·1 norm. *HCl* ist 592 absoluten Einheiten gleich und entspricht einer 0·9 Volt gleichen P.D. zwischen Normalkalomelelektrode und Gallium. Die maximale Oberflächenspannung wird sehr stark durch die Hydroxylionen herabgesetzt, so dass in einer norm. *KOH*-Lösung Werte über 519 absolute Einheiten nicht beobachtet werden. Bei einer bestimmten Polarisation, die dem kathodischen Ende der Kurve um so näher liegt, je alkalischer die Lösung ist, tritt die Bildung eines festen, aber dehnbaren Häutchens auf der *Ga*-Oberfläche auf, wobei die Oberflächenspannung allmählich fällt und schliesslich auf einen ganz kleinen Wert reduziert wird. Ähnliche Häutchen können auch an Galliumtröpfchen durch chemische Eingriffe, z. B. durch Einwirkung von Luftsauerstoff oder von Salpetersäure erzeugt werden.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie, Juli 1928.

Über die elektrometrische Bestimmung der Konzentration von Calciumionen mit Hilfe von Elektroden dritter Art.

Von

M. H. Corten und I. Estermann.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität.)

(Eingegangen am 31. 7. 28.)

Es wird eine Konzentrationskette zur bequemen Messung von Calciumionenkonzentrationen beschrieben.

Über Elektroden dritter Art liegen bisher nur ganz wenige Untersuchungen vor. Von Calciumelektroden dritter Art ist nur das System

$$Pb \mid PbSO_4 \mid CaSO_4 \mid Ca^{\cdot\cdot}$$

untersucht worden[1]). Diese Elektroden stellen sich jedoch erst nach längerer Zeit (etwa 2 Tagen) auf das richtige Potential ein und sind schon aus diesem Grunde unbequem zu verwenden. Ausserdem treten bei ihnen störende Nebenreaktionen auf, so dass ihre Anwendung zu genauen Messungen der Konzentration von Calciumionen nicht zweckmässig erscheint. Andererseits ist aber, wie schon lange bekannt, die Kenntnis der Konzentration der Calciumionen im Blut und im Serum von grosser Bedeutung für die Untersuchung physiologischer Probleme. Da aber eine Berechnung der Calciumionenkonzentration aus dem durch Veraschen bestimmten Gesamtcalciumgehalt nicht angängig ist, weil ein Teil des Calciums organisch gebunden sein kann, haben wir versucht, eine bequeme elektrometrische Methode zur direkten Bestimmung auszuarbeiten.

Die Verwendung von Elektroden erster Art, auch von Amalgamelektroden, führt beim Calcium zu grossen Schwierigkeiten. Es musste daher auf Elektroden dritter Art zurückgegriffen werden. Von einer Reihe von Kombinationen haben die beiden Folgenden recht gut reversible Elektroden für das in Frage kommende Konzentrationsgebiet von 0·1 bis 0·001 norm. (die Konzentration des Calciums im Blut beträgt rund 0·01%) ergeben. Es handelt sich um die Systeme

$$\text{I} \quad Ag \mid Ag_2C_2O_4 \mid CaC_2O_4 \mid Ca^{\cdot\cdot}$$
$$\text{II} \quad Zn \mid ZnC_2O_4 \mid CaC_2O_4 \mid Ca^{\cdot\cdot},$$

---

[1]) R. Luther, Z. physikal. Chem. 27, 364. 1899.

die mit KNO_3-Lösung (etwa $^1/_2$ norm.) als Verbindungsflüssigkeit in bekannter Weise zu einer Konzentrationskette zusammengesetzt wurden. Zur Vermeidung von Diffusionspotentialen wurden die Calciumlösungen ebenfalls mit KNO_3 versetzt, so dass sie auch $^1/_2$ norm. in bezug auf KNO_3 wurden.

Als Elektrodengefässe dienten kleine H-förmige Gefässe, in deren einem Schenkel sich die Elektroden und die Bodenkörper befanden, während die beiden freien Schenkel durch den KNO_3-Heber (mit Agar-Agar eingedickt) verbunden wurden. Bei Verwendung des Systems I ist zu beachten, dass die Silberelektroden vor jeder Messung frisch versilbert werden müssen, da sonst schwankende Werte erhalten werden. Die endgültige Potentialdifferenz stellt sich bei diesem System schon nach wenigen Minuten ein. Für chlorhaltige Lösungen ist es jedoch nicht verwendbar, da bei solchen Störungen infolge Bildung von $AgCl$ eintreten können. Zur Messung der Calciumionenkonzentration im Blut und im Serum müsste also das Chlor vorher quantitativ ausgefällt werden. Durch den Zusatz von $AgNO_3$ wird aber das Serum durch Ausfällen eines Teiles des Eiweisses soweit denaturiert, dass Störungen im Ionengleichgewicht vorkommen müssen. Um diese zu vermeiden, wurde das System II benutzt, das gegen Cl'-Ionen unempfindlich ist. Das Zink wurde hierbei in Form von 10% Zinkamalgam angewendet und die Elektrode nach Art des Clarkschen Normalelementes zusammengesetzt. Es ist natürlich darauf zu achten, dass das Zinkamalgam nicht oxydiert wird, ferner ist es notwendig, dass die Bodenkörper das Amalgam vollständig bedecken. Unter diesen Bedingungen erhält man gut reproduzierbare Potentialdifferenzen, die sich nach längstens einer $^1/_2$ Stunde einstellen und lange Zeit konstant bleiben.

Einige Messresultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Die Messungen der EMK wurden nach der Kompensationsmethode ausgeführt.

System	Temperatur in Grad	Konzentrationsverhältnis der *Ca*-Ionen	EMK beob.	EMK ber.
I	21·5	1 : 10	0·029	0·029
I	21·5	1 : 100	0·058	0·059
I	21·5	1 : 1000	0·087	0·088
II	18	1 : 10	0·029	0·029
II	18	1 : 100	0·057	0·058
II	18	1 : 1000	0·086	0·087

Die in der letzten Spalte unter EMK ber. angegebenen Werte sind nach der bekannten Formel

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

berechnet. Die beobachteten Werte sind auf etwa 0·001 Volt reproduzierbar. Einige andere Messreihen wurden in der Weise ausgeführt, dass die Calciumelektroden mit verschiedenen $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration gegen eine Normalkalomelelektrode geschaltet wurden. Die Differenzen der dabei gemessenen elektromotorischen Kräfte stimmen ebenfalls innerhalb der oben genannten Fehlergrenze mit den in der Tabelle angegebenen Werten überein.

Über die Bestimmung der Konzentration von $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen im Blut, Serum und anderen organischen Flüssigkeiten nach dieser Methode wird demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung.

Für die elektrometrische Bestimmung der Konzentration von Calciumionen eignen sich die Systeme

$$Ag \mid Ag_2C_2O_4 \mid CaC_2O_4 \mid Ca^{\cdot\cdot}$$

und

$$Zn \mid ZnC_2O_4 \mid CaC_2O_4 \mid Ca^{\cdot\cdot}$$

als reversible Elektroden dritter Art.

Zur Elektronenthermochemie der anorganischen Verbindungen.

Von

A. Berkenheim.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der II. Staatsuniversität zu Moskau.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 28.)

Über die Gesetzmässigkeit in den Bildungswärmen der anorganischen Verbindungen.

Bekanntlich ist von D. Mendeleeff für sämtliche Elemente des periodischen Systems eine Gesetzmässigkeit aufgestellt worden, die besagt, dass das Atomgewicht eines beliebigen Elements das arithmetische Mittel zwischen den Atomgewichten der in dem System benachbarten Elemente darstellt. Bei sorgfältigem Studium der Bildungswärmen der einfachsten Verbindungen, die ein Elementaratom mit Atomen anderer Elemente einzugehen vermag, kann man leicht feststellen, dass die gleiche Gesetzmässigkeit auch für diese Bildungswärmen zu beachten ist. Nehmen wir die Bildungswärmen der Chloride, Bromide, Jodide, der Elemente irgendeiner wagerechten Reihe des periodischen Systems, bzw. die Bildungswärmen der Fluoride, Oxyde, Nitride usw. derselben Elemente, so können wir überall, mit nicht geringerer Genauigkeit als bei den Atomgewichten, die gleiche Gesetzmässigkeit feststellen. Dieselbe Gesetzmässigkeit ersehen wir auch, indem wir die Bildungswärmen irgendwelcher Verbindungen verschiedener Elementaratome einer und derselben senkrechten Reihe vergleichen, doch nur in dem Falle, wenn diese Atome ähnlich elektronisch gebaut sind und die ihnen entsprechenden Verbindungen Kristalle desselben Kristalltypus bilden. So können wir bemerken, dass z. B. die Bildungswärmen von $NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ usw., wenn wir dabei die den Äquivalentgewichten entsprechenden Bildungswärmen von Verbindungen, die sich in gleichem physikalischem Zustande befinden, nehmen, tatsächlich das arithmetische Mittel zwischen den Bildungswärmen der gleichen Verbindungen der benachbarten Elemente darstellen.

$NaCl$	$\frac{MgCl_2}{2}$	$\frac{AlCl_3}{3}$	$\frac{SiCl_4}{4}$	$\frac{PCl_5}{5}$
97·9	$\frac{151{\cdot}01}{2} = 75{\cdot}5$	$\frac{160{\cdot}98}{3} = 53{\cdot}61$	$\frac{128{\cdot}1 + 6{\cdot}35}{4} = 33{\cdot}34$	$\frac{105}{5} = 21{\cdot}0$

Es ist leicht zu ersehen, dass die Bildungswärmen der äquivalenten Mengen von $\frac{MgCl_2}{2} = 75{\cdot}5$ kcal gleich dem arithmetischen Mittel zwischen den Bildungswärmen von $NaCl = 97{\cdot}9$ kcal und von $\frac{AlCl_3}{3} = 53{\cdot}61$ kcal ist; gleichzeitig stellt der letzte Wert das arithmetische Mittel zwischen den Bildungswärmen der äquivalenten Mengen von $\frac{MgCl_2}{2}$ und $\frac{SiCl_4}{4}$ dar:

$$\frac{75{\cdot}5 + 33{\cdot}34}{2} = 54{\cdot}42 \text{ kcal, gefunden } 53{\cdot}61 \text{ kcal.}$$

Arithmetisches Mittel zwischen den Bildungswärmen von $\frac{AlCl_3}{3}$ und $\frac{PCl_5}{5}$ ist gleich der Bildungswärme von $\frac{SiCl_4}{4}$:

$$\frac{53{\cdot}61 + 21{\cdot}0}{2} = 37{\cdot}25 \text{ kcal, gefunden } 33{\cdot}34 \text{ kcal.}$$

Das gleiche können wir bei folgender Reihe von Oxyden beobachten:

$\frac{MgO}{2}$	$\frac{Al_2O_3}{6}$	$\frac{SiO_2}{4}$	$\frac{P_2O_5}{10}$
$\frac{143{\cdot}9}{2} = 71{\cdot}95$	$\frac{380{\cdot}2}{6} = 63{\cdot}3$	$\frac{194}{4} = 48{\cdot}7$	$\frac{369{\cdot}4}{10} = 36{\cdot}94$

$$\frac{71{\cdot}95 + 48{\cdot}7}{2} = \frac{120{\cdot}6}{2} = 60{\cdot}3, \text{ gefunden } 63{\cdot}3 \text{ kcal,}$$

$$\frac{63{\cdot}3 + 36{\cdot}94}{2} = \frac{100{\cdot}2}{2} = 50{\cdot}1, \text{ gefunden } 48{\cdot}7 \text{ kcal.}$$

Wir können weiter die gleiche Gesetzmässigkeit für folgende senkrechte Reihe feststellen:

$\frac{MgCl_2}{2}$	$\frac{CaCl_2}{2}$	$\frac{SrCl_2}{2}$	$\frac{BaCl_2}{2}$
$\frac{151{\cdot}2}{2} = 75{\cdot}6$	$\frac{169{\cdot}9}{2} = 84{\cdot}9$	$\frac{184{\cdot}7}{2} = 92{\cdot}3$	$\frac{197{\cdot}1}{2} = 98{\cdot}5$
$\frac{75{\cdot}6 + 92{\cdot}3}{2} = 84{\cdot}0$		$\frac{84{\cdot}9 + 98{\cdot}5}{2} = 91{\cdot}7$	

In den angeführten Beispielen haben wir es mit den Bildungswärmen von Verbindungen der Elemente ein und derselben wagerechten oder senkrechten Reihe des periodischen Systems mit gleichem Element, z. B. *Cl*, *O*, *S*, *N* usw. zu tun. Aber dieselbe Gesetzmässig-

keit gilt auch für die Bildungswärme von Verbindungen irgendeines Metalls mit verschiedenen Halogenen Cl, Br, J oder z. B. den Elementen S, Se, Te usw.

$NaCl$	$NaBr$	NaJ
97·9 kcal (Cl_2 Gas)	89·8 kcal (Br_2 Gas)	76·5 kcal (J_2 Gas)

$\frac{CdS}{2}$	$\frac{CdSe}{2}$	$\frac{CdTe}{2}$
34·0 kcal	24·2 kcal	16·6 kcal

$\frac{97{\cdot}9 + 76{\cdot}5}{2} = 87{\cdot}2$ kcal, gefunden 89·8 kcal. $\frac{34{\cdot}0 + 16{\cdot}6}{2} = 25{\cdot}3$ kcal, gefunden 24·2 kcal.

Theoretische Berechnungen der experimentell noch nicht bestimmten Bildungswärmen.

Wenn dem so ist, wenn wir für die Bildungswärme jeder Verbindung die oben erwähnte Gesetzmässigkeit feststellen können, so ist es klar, dass wir die Bildungswärmen verschiedener Verbindungen bestimmen können, die experimentell noch nicht bestimmt worden sind, z. B. des $ScCl_3$, $TiCl_4$, YCl_3, $ZrCl_4$ usw. Wir können auf diese Weise Tabellen der Bildungswärmen der Chloride, Bromide, Jodide, Oxyde usw. für alle Elemente zusammenstellen und in diesen Tabellen können wir die experimentell noch nicht gefundenen Zahlen durch theoretisch berechnete ersetzen.

Wir führen eine solche Tabelle für die Chloride der am besten bekannten Reihen des periodischen Systems an, wobei es bemerkt sein soll, dass in allen Fällen die Zahlen den Grammäquivalenten des betreffenden Elements entsprechen.

An den Zahlen dieser Tabelle ist zu ersehen, dass die am exaktesten bestimmten Bildungswärmen, so z. B. die Bildungswärmen von $NaCl$, $\frac{MgCl_2}{2}$, $\frac{AlCl_3}{3}$, $\frac{SiCl_4}{4}$, $\frac{PCl_5}{5}$. im allgemeinen mit den auf Grund der oben festgestellten Gesetzmässigkeit gefundenen Zahlen gut übereinstimmen. Die Zahlen für einige Verbindungen, die uns nicht bekannt waren, sind auf Grund der genannten Gesetzmässigkeit von uns berechnet worden, und stimmten mit den uns später bekannt gewordenen und experimentell gefundenen gut überein, so z. B. ist von uns für $\frac{ThCl_4}{4}$ 83 kcal berechnet und von CHAUVENET[1]) $\frac{339{\cdot}4}{4} = 84{\cdot}85$ kcal gefunden.

[1]) AD. CHAUVENET, Ann. Chim. Phys. (8) **23**, 425. 1911.

Tabelle der Bildungswärmen der Chloride.

$LiCl$	$\frac{BeCl_2}{2}$	$\frac{BCl_3}{3}$	$\frac{CCl_4}{4}$	
93·8 BERTHELOT	$\frac{112{\cdot}3}{2} = 56{\cdot}3$ MIELENZ und v. WARTENBERG $\frac{155}{2} = 77{\cdot}5$ POLLOCK	$\frac{89{\cdot}1}{3} = 29{\cdot}7$ gasf. $\frac{93{\cdot}4}{3} = 31{\cdot}1$ flüss. Verd.-W. $\frac{93{\cdot}4 + 4{\cdot}5}{3} = 32{\cdot}63$ fest BERTHELOT	$\frac{68{\cdot}5}{4} = 17{\cdot}1$ gasf. $\frac{75{\cdot}7}{4} = 18{\cdot}9$ flüss. $\frac{75{\cdot}7 + 8}{4} = 21{\cdot}9$ fest BERTH. u. MATIGN. $\frac{25{\cdot}43 \pm 0{\cdot}75}{4} = 6{\cdot}33$ BODENSTEIN	
$NaCl$	$\frac{MgCl_2}{2}$	$\frac{AlCl_3}{3}$	$\frac{SiCl_4}{4}$	$\frac{PCl_5}{5}$
97·9 BERTHELOT 98·5 FORCRAND	$\frac{151{\cdot}01}{2} = 75{\cdot}5$ THOMSEN	$\frac{160{\cdot}98}{3} = 53{\cdot}63$ THOMSEN	$\frac{121{\cdot}8}{4} = 30{\cdot}45$ gasf. $\frac{128{\cdot}1}{4} = 32{\cdot}0$ flüss. $\frac{128{\cdot}1 + 6{\cdot}25}{4} = 33{\cdot}34$ fest BERTHELOT $\frac{138{\cdot}0}{4} = 34{\cdot}5$ ROTH	$\frac{105{\cdot}0}{5} = 21{\cdot}0$ fest THOMSEN
KCl	$\frac{CaCl_2}{2}$	$\frac{ScCl_3}{3}$	$\frac{TiCl_4}{4}$	
102·7 ANDREWS	$\frac{169{\cdot}9}{2} = 84{\cdot}9$ BERTHELOT $\frac{183{\cdot}82}{3} = 91{\cdot}92$ THOMSEN $\frac{191{\cdot}0}{2} = 95{\cdot}5$ ROTH-LAND.-BÖRNST.	(67·3 berechnet)	(45·8 berechnet)	
$RbCl$	$\frac{SrCl_2}{2}$	$\frac{YCl_3}{3}$	$\frac{ZrCl_4}{4}$	
105·0 FORCRAND	$\frac{184{\cdot}7}{2} = 92{\cdot}3$ BERTHELOT $\frac{197{\cdot}7}{2} = 98{\cdot}8$ ROTH-LAND.-BÖRNST.	(76·9 berechnet)	(58·2 berechnet)	

Tabelle der Bildungswärmen der Chloride (Fortsetzung).

$CsCl$	$\frac{BaCl_2}{2}$	$\frac{LaCl_3}{3}$	$\frac{CeCl_4}{4}$	
106·4 FORCRAND	$\frac{197·1}{2} = 98·5$ BERTHELOT $\frac{205·0}{2} = 102·5$ ROTH-LAND.-BÖRNST.	(84·5 berechnet)	(70·6 berechnet)	
—	$\frac{RaCl_2}{2}$	—	$\frac{ThCl_4}{4}$	
—	(98·5 berechnet) FORCRAND	(92·1 berechnet)	$\frac{339·4}{4} = 84·85$ CHAUVENET	

Für die Bildungswärmen einiger Verbindungen, die von verschiedenen Forschern bestimmt worden sind, und dabei zwischen einander nicht gut übereinstimmen, kann auf diese Weise festgestellt werden, welche von den experimentell gefundenen Zahlen als die exakteste anzunehmen ist. So ist z. B. für die Bildungswärmen von $\frac{CaCl_2}{2}$, $\frac{SrCl_2}{2}$ und $\frac{BaCl_2}{2}$ gefunden worden:

	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
ROTH (LAND.-BÖRNST.)	$\frac{191·0}{2} = 95·5$ kcal	$\frac{197·7}{2} = 98·8$ kcal	$\frac{205·0}{2} = 102·5$ kcal
GUNTZ und BASSET . .	$\frac{190·3}{2} = 95·15$ „	—	—
THOMSEN	$\frac{183·89}{2} = 91·95$ „	$\frac{184·56}{2} = 92·28$ „	$\frac{196·88}{2} = 98·44$ „
BERTHELOT	$\frac{169·9}{2} = 84·9$[1]) „	$\frac{184·7}{2} = 92·35$ „	$\frac{197·1}{2} = 98·5$ „

Es scheint, dass in diesem Falle die von BERTHELOT gefundenen Werte 84·9 kcal bzw. 92·35 und 98·5 kcal als die exaktesten anzusehen sind.

[1]) BERTHELOT, Thermochemie, T. 2, 242, Paris 1897.

Tabelle der Bildungswärmen der Oxyde.

$\frac{Li_2O}{2}$	$\frac{BeO}{2}$	$\frac{B_2O_3}{6}$	$\frac{CO_2}{4}$	$\frac{N_2O_5}{10}$	
$\frac{142 \cdot 8}{2} = 71 \cdot 4$ FORCRAND	$\frac{134 \cdot 2}{2} = 67 \cdot 6$ MOOSE und PARR. $\frac{135 \cdot 9}{2} = 67 \cdot 9$ MIEL. und v. WART. $\frac{139 \cdot 5}{2} = 69 \cdot 75$ MATIGN. und MARCH.	$\frac{289 \cdot 4}{6} = 48 \cdot 2$ BERTHELOT $\frac{282 \cdot 1}{6} = 47 \cdot 0$ (neu berechnet)	$\frac{94 \cdot 43 + 6 \cdot 36 + 1 \cdot 97}{4}$ $= 25 \cdot 69$ ROTH u. a.	$\frac{11 \cdot 9}{10} = 1 \cdot 19$ BERTHELOT	
$\frac{Na_2O}{2}$	$\frac{MgO}{2}$	$\frac{Al_2O_3}{6}$	$\frac{SiO_2}{4}$	$\frac{P_2O_5}{10}$	$\frac{SO_3}{6}$
$\frac{100 \cdot 7}{2} = 50 \cdot 35$ (?) RENGADE $\frac{100 \cdot 26}{2} = 50 \cdot 13$ (?) BEKETOFF	$\frac{143 \cdot 9}{2} = 71 \cdot 95$ v. WARTENBERG $\frac{145 \cdot 8}{2} = 72 \cdot 9$ MOOSE und PARR	$\frac{380 \cdot 2}{6} = 63 \cdot 3$ BERTHELOT $\frac{375 \cdot 8}{6} = 62 \cdot 8$ MOOSE und PARR	$\frac{194 \cdot 9 \pm 4 \cdot 1}{4} = 48 \cdot 7 \pm 1$ v. WARTENBERG $\frac{191 \cdot 0}{5} = 47 \cdot 7$ MIXTER	$\frac{369 \cdot 9}{10} = 36 \cdot 9$ THOMSEN $\frac{369 \cdot 4}{10} = 36 \cdot 4$ GIRAN	$\frac{103 \cdot 7}{6} = 17 \cdot 3$ fest BERTHELOT $\frac{107 \cdot 3}{6} = 17 \cdot 9$ LEW. und RAND.
$\frac{K_2O}{2}$	$\frac{CaO}{2}$	$\frac{Sc_2O_3}{6}$	$\frac{TiO_2}{4}$	$\frac{V_2O_5}{10}$	$\frac{CrO_3}{6}$
$\frac{86 \cdot 8}{2} = 43 \cdot 4$ (?) RENGADE	$\frac{152 \cdot 1}{2} = 76 \cdot 1$ GÜNTZ und BENOIT MOOSE und PARR	(65·3 berechnet)	$\frac{217 \cdot 4}{4} = 54 \cdot 6$ MIXTER	$\frac{302^{1)} \pm 10 + 87^{2)}}{10} = 38 \cdot 9$ 1) RUFF und FRIEDR. 2) MIXTER	$\frac{140 \cdot 0}{6} = 23 \cdot 3$ MIXTER

$\frac{K_2O}{2}$	$\frac{CaO}{2}$	$\frac{Sc_2O_3}{6}$	$\frac{TiO_2}{4}$	$\frac{V_2O_5}{10}$	$\frac{CrO_3}{6}$
$\frac{97.2}{2} = 48.5$ (?) BEKETOFF	$\frac{149.4}{2} = 74.7$ COPAUX u. PHILLIPS $\frac{145.0}{2} = 72.5$ MOISSAN			$\frac{437.0 \pm 7}{10} = 43.7 \pm 0.7$ RUFF und FRIEDR.	
$\frac{Rb_2O}{2}$	$\frac{SrO}{2}$	$\frac{Y_2O_3}{6}$	$\frac{ZrO_2}{4}$	$\frac{Nb_2O_5}{10}$	$\frac{MoO_3}{6}$
$\frac{83.5}{2} = 41.75$ (?) RENGADE $\frac{94.9}{2} = 47.45$ (?) BEKETOFF	$\frac{141.18}{2} = 70.59$ (?) GÜNTZ und BENOIT	(70.5 berechnet)	(56.4 berechnet) $\frac{177.4}{4} = 44.4$ (?) WEISS und NEUM.	(42.8 berechnet)	$\frac{175 \pm 6}{6} = 29.2 \pm 1$ MIXTER
$\frac{Cs_2O}{2}$	$\frac{BaO}{2}$	$\frac{La_2O_3}{6}$	$\frac{CeO_2}{4}$	—	—
$\frac{82.7}{2} = 41.35$ (?) RENGADE $\frac{99.98}{2} = 49.99$ BEKETOFF	$\frac{133.4}{2} = 66.52$ (?) GÜNTZ und BENOIT	$\frac{457.0}{6} = 76.3$ MOOSE und PARR, KREMERS und ST. $\frac{447.3}{6} = 74.5$ MUTHM. u. WEISS	$\frac{232.9}{4} = 58.2$ MOOSE und PARR, KREMERS und BENK. $\frac{224.6}{4} = 56.2$ MUTHM. und WEISS		
—	—	—	—	$\frac{Ta_2O_5}{10}$	$\frac{WO_3}{6}$
—	—	—	—	(46.7 berechnet)	$\frac{194.6}{6} = 32.4$ MOOSE und PARR

Für einige Elemente, bei denen es anzunehmen ist, dass die für die Bildungswärme ihrer Verbindungen gefundenen Werte nicht exakt genug sind, können auf diese Weise die entsprechenden Korrekturen angebracht werden.

Ein besonders anschauliches Bild von den wahrscheinlichen Fehlern, die in den für die Bildungswärmen gefundenen Werten anzunehmen sind, kann durch die Kurven gegeben werden, die man bekommt, indem man auf der Abszisse die Atomgewichte oder noch besser die Ordnungszahlen der Elemente, auf der Ordinate die Bildungswärmen aufträgt. Verbindet man die Enden der Ordinate, so

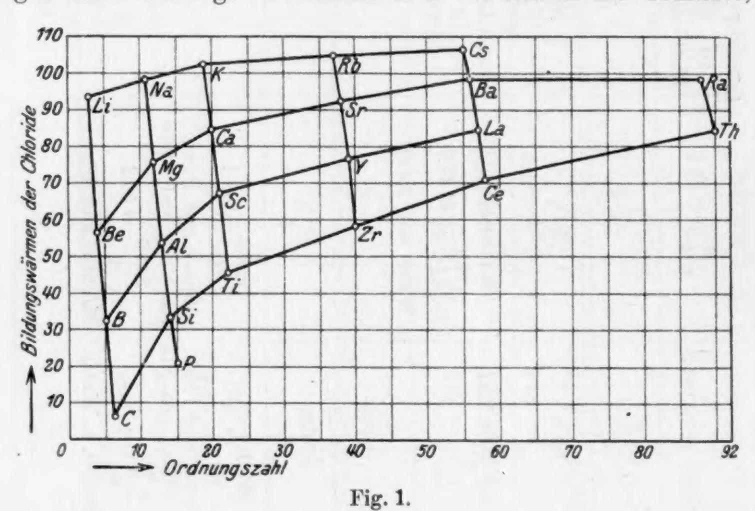


Fig. 1.

erhält man bestimmte Kurven. Ungenaue Werte geben einen jähen Sprung, der den regelmässigen Verlauf der Kurve zerstört. Führt man auf Grund der oben erwähnten Gesetzmässigkeit korrigierte Werte ein, so bekommt man z. B. für die Bildungswärmen der Chloride die unten angeführte regelmässig verlaufende Kurve (Fig. 1).

Alles, was über die Chloride der Elemente gesagt ist, trifft auch für die Bromide, Jodide, Oxyde, Nitride, Sulfide usw. zu. Wir führen eine Tabelle der Bildungswärmen von Oxyden der am meisten erforschten Reihen des periodischen Systems an, aus der zu ersehen ist, dass unsere Gesetzmässigkeit gut für eine Reihe von den besser bestimmten Bildungswärmen der Oxyde, aber nicht für die weniger sicher bestimmten, z. B. für die Bildungswärmen der Alkali- oder Erdalkalimetalle Stand hält.

Schlussfolgerung aus der beobachteten Gesetzmässigkeit.

Es entsteht die Frage, auf welche Weise das Vorhandensein der von uns beobachteten Gesetzmässigkeit vom Standpunkt der heutigen Anschauungen über das Wesen und den Bau der Atome möglich und zu erklären ist. Die Umsetzungen zwischen zwei Elementen, z. B. zwischen Metall, Natrium und gasförmigem Chlor, sind bekanntlich heute nach dem von M. Born[1]) angegebenen Kreisprozess auf folgende Weise zu betrachten. Zunächst wird das Natriummetall sublimiert, wobei sich Natriumdampf bildet, der aus einzelnen freien Natriumatomen besteht. Für die Sublimation des Natriums, wie auch jedes anderen festen Elementarkörpers, muss eine gewisse Energie verbraucht werden, die sogenannte Sublimationswärme, die wir durch S mit betreffendem Index (Na, N, Li, Rb) bezeichnen werden, also in diesem Falle mit S_{Na}. Die Sublimationswärme des Natriums, wie auch einiger weniger anderer Elemente, ist nach physikalischen Methoden in der neueren Zeit bestimmt worden.

Weiter müssen auch die Moleküle des gasförmigen Chlors, Cl_2, die aus zwei miteinander verbundenen Chloratomen bestehen, in die freien Atome zerfallen, $Cl_2 \rightarrow 2\,Cl$, wobei auch eine gewisse Wärmemenge, die sogenannte Dissoziationswärme, verbraucht wird. Diese Dissoziationswärme, die durch D mit betreffendem Index, in unserem Falle mit D_{Cl} bezeichnet wird, ist für Cl_2 und einige andere gasförmige Elemente, wie H_2, O_2, Br_2, J_2 usw. durch neuere Arbeiten der Physiker bestimmt worden.

Es ist zu vermuten, dass die so entstandenen freien Atome des Natriums und des Chlors jetzt aufeinander einwirken werden. Diese gegenseitige Einwirkung ist nach den neueren Anschauungen auf folgende Weise zu betrachten: das eine Atom, das das weniger stabile System darstellt, wird ein oder mehrere Elektronen verlieren, das andere wird diese Elektronen zu sich herüberziehen. Für das Entfernen eines jeden Elektrons aus dem System des ersten Atoms muss offensichtlich eine gewisse Energiemenge, die sogenannte Ionisationswärme, aufgewendet werden (bezeichnet durch I_{Index}). Es ist klar, dass dasjenige Atom, bei dem die für das Entfernen eines Elektrons nötige Energiemenge kleiner sein wird, das Elektron verliert. In diesem Falle ist es das Natrium und nicht das Atom des Chlors, da in dem ersten sein einziges Valenzelektron an dem zurückbleibenden Teil des Atoms

[1]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustands. S. 747. Berlin 1923.

(Restatom) der **einfach** positiv geladen ist, schwächer gebunden ist, als jedes der sieben Valenzelektronen des *Cl*-Atoms an seinem Restatom, das **sieben** positive Ladungen besitzt, gebunden ist. Die Ionisationswärme I_{Na} des *Na*-Atoms ist auch mit genügender Genauigkeit nach den neuen physikalischen Methoden bestimmt worden, wie das aus der zusammenfassenden Arbeit von GRIMM und HERZFELD[1]) zu ersehen ist.

Bei den besprochenen drei ersten Vorgängen haben wir es mit Energieverbrauch zu tun. Es gehen dann zwei weitere Vorgänge vor sich. Erstens die **negative Aufladung** des *Cl*-Atoms, das die Valenzelektron des Natriumatoms herangezogen hat, und zweitens die **elektrostatische Zusammenziehung** der zwei auf diese Weise entstandenen Ionen Na^+ und Cl'. Bei diesen beiden Vorgängen wird Energie nicht verbraucht, sondern im Gegenteil frei. Indem das *Cl*-Atom unter Aufnahme eines **achten** zu den sieben vorhandenen Elektronen sich zu einem stabileren System zusammenzieht, wird eine ziemlich beträchtliche Energiemenge frei. Diese **Energie der negativen Aufladung** oder die sogenannte **Elektronenaffinität** wird durch E_{Ind} bezeichnet (in diesem Falle E_{Cl}) und ist auch für Chlor, *Br*, *J*, *O* und *S* von den Physikern bestimmt worden[2]).

Der letzte Vorgang, bei dem sich das $Na^{\cdot}$-Ion mit dem entgegengesetzt geladenem Cl'-Ion verbindet, ist auch, wie gesagt, mit Energieabgabe verbunden. Diese Energie der **elektrostatischen Zusammenziehung** durch U_{Ind} bezeichnet, ist auch für eine Reihe von Verbindungen, z. B. für *HCl*, *HBr*, *HJ*, durch die Methode des Elektronenstosses direkt bestimmt worden. Geht der Vorgang dabei weiter und kommt Kristallgitterbildung vor, in unserem Falle ein Kristallgitter von *NaCl*, so ist die gesamte Energie der elektrostatischen Anziehung der **Kristallgitterenergie** gleich. Diese Energie ist auch von Physikern auf Grund einer Reihe von theoretischen Betrachtungen für mehrere Verbindungen, z. B. für Natriumchlorid *NaCl*, Calciumfluorid CaF_2, Zinkblende *ZnS*, berechnet worden[3]).

So sind die drei ersten der erwähnten Vorgänge durch Wärmeaufnahme und die zwei letzten von Wärmeabgabe begleitet. Die algebraische Summe aller dieser Energiemengen ist die sogenannte **Bildungswärme** der entstehenden Verbindung, in unserem Falle von

[1]) GRIMM und HERZFELD, Z. Physik **19**, 152. 1923. [2]) FOOTE und MOHLER, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1832. 1920. KNIPPING, Z. Physik **7**, 328. 1921. [3]) BORN, loc. cit., S. 751.

NaCl. Es ist festzustellen, dass die auf diese Weise theoretisch berechneten Werte für die Bildungswärmen der verhältnismässig wenigen Verbindungen, für die alle einzelnen Summanden der betreffenden algebraischen Summe bekannt sind, sehr gut mit den von Thermochemikern experimentell gefundenen Werten übereinstimmen.

Erklärung der beobachteten Gesetzmässigkeit.

Wir wissen jetzt aber, dass wir in den Bildungswärmen der Chloride, Bromide, Jodide, Oxyde, Sulfide, Nitride usw. die oben erwähnte Gesetzmässigkeit beobachten können, und zwar die, dass die Bildungswärme einer bestimmten Verbindung eines Elementaratoms das arithmetische Mittel zwischen den Bildungswärmen von entsprechenden Verbindungen der im periodischen System benachbarten Elemente darstellt.

Es entsteht die Frage, auf welche Weise diese Gesetzmässigkeit in den Bildungswärmen überhaupt vorkommen kann, da ja, wie wir bereits wissen, die Bildungsweise jeder Verbindung die algebraische Summe einer Reihe von Summanden darstellt, im Falle des *NaCl* von fünf Summanden und in komplizierteren Molekularsystemen von einer noch viel grösseren Anzahl von Summanden. Schon nach einfachen mathematischen Erwägungen ist es anzunehmen, dass, wenn eine Gesetzmässigkeit in den Bildungswärmen vorliegt, sie auch für alle Summanden gelten muss, die diese Bildungswärme zusammensetzen.

Da, wie schon erwähnt, wir in der neueren physikalischen Literatur die Werte für sämtliche Summanden besitzen, allerdings nur für wenige Elemente, so können wir nachprüfen, ob wir die gleiche Gesetzmässigkeit für die einzelnen Summanden, die die Bildungswärme verschiedener Verbindungen ausmachen, beobachten können. Die von den Physikern für die Sublimations-, Dissoziations-, Ionisationswärme usw. gefundenen Werte haben, wie es sich erwiesen hat, den a priori gemachten Schluss, zu dem uns die theoretischen Betrachtungen geführt haben, vollkommen bestätigt.

Zahlenmaterial zur Bestätigung der Gesetzmässigkeit in den Wärmewerten.

Wir führen zunächst Zahlen für die Sublimationswärmen einiger Elemente an, für die sie experimentell bestimmt oder theoretisch berechnet worden sind[1]).

[1]) Grimm und Herzfeld, loc. cit., S. 148.

Na	26 kcal	*Na*	26 kcal
K	23 „	*Mg*	49·4 „
Rb	21 „		47·0 „
Cs	20 „		41·4 „
			38·0 „
Mg	49·4 „	*Al*	70·0 „
	47·0 „		59·0 „
	41·4		51·6 „
	38·0 „		
Ca	44·2 „ [1]		
	33·1 „ [2]		
Sr	32·5 „ [2]		
Ba	32·4 „ [2]		

Wir ersehen daraus, dass die Sublimationswärme des metallischen Kaliums $S_k = 23$ kcal das arithmetische Mittel der Sublimationswärmen der Metalle *Na* und *Rb*, die 26 bzw. 21 betragen, darstellt:

$$\frac{26 + 21}{2} = 23\cdot5, \text{ gefunden } 23\cdot0 \text{ kcal.}$$

Die Sublimationswärme des metallischen *Rb*, $S_{Rb} = 21$ kcal, stellt das arithmetische Mittel zwischen den Sublimationswärmen des metallischen $K = S_k = 23$ kcal und des metallischen $Cs = S_{Cs} = 20$ kcal dar:

$$\frac{23 + 20}{2} = 21\cdot5, \text{ gefunden } 21\cdot0 \text{ kcal.}$$

Genau so ist die Sublimationswärme des metallischen *Mg*, für deren Grösse von verschiedenen Forschern die Werte 38, 41·4, 47 und 49·4 kcal angegeben worden sind, das arithmetische Mittel zwischen dem Wert 26, der für *Na* gefunden, und der Werte 51·6 bzw. 59 und 70 kcal, die für *Al* angegeben worden sind[3]).

$$\frac{26 + 51\cdot6}{2} = 38\cdot8, \text{ gefunden } 38 \text{ kcal,}$$

$$\frac{26 + 59}{2} = 42\cdot5, \text{ gefunden } 41\cdot4 \text{ kcal,}$$

$$\frac{26 + 70}{2} = 48, \quad \text{gefunden } 47 \text{ und } 49\cdot4 \text{ kcal.}$$

Die gleiche Gesetzmässigkeit können wir auch für die Dissoziationswärmen feststellen, so z. B. sind für gasförmiges Cl_2, Br_2, J_2

1) Pilling, Phys. Rev. **5**, 362. 1922. 2) Ruff und Hartmann, Z. anorgan. Chem. **133**, 29. 1924. 3) Grimm und Herzfeld, Z. Physik **19**, 148. 1923.

folgende Zahlen gefunden worden: 59·5[1]), 46·2[2]) und 34·5 kcal[3]), oder, wenn man es auf ein Grammatom berechnet, sind gefunden: 29·75, 23·1 und 17·25 kcal.

$$\frac{29 \cdot 75 + 17 \cdot 25}{2} = 23 \cdot 5, \text{ gefunden } 23 \cdot 1 \text{ kcal.}$$

Noch interessanter sind die Werte, die wir für die Ionisationswärmen der einzelnen Elementaratome bestimmen können. Wir wollen zunächst feststellen, dass wir aus vielen älteren Bestimmungen der Bildungswärmen ersehen können, dass die Wärmewerte mehrwertiger Elemente, die einer jeden positiven Valenz entsprechen, sich öfters stark voneinander unterscheiden. Betrachten wir z. B. die Bildungswärmen von $SnCl_2$ und $SnCl_4$, oder von PbO und PbO_2. Sie sind entsprechend gleich 80·79 und 127 kcal für $SnCl_2$ und $SnCl_4$ und für PbO und PbO_2 52·9[4]) und 12·6[5]) kcal. Bestimmen wir in den angeführten Beispielen die Bildungswärme einer einzelnen positiven Valenzeinheit, so können wir leicht ersehen, dass der Wärmewert der beiden ersten Valenzeinheiten eines jeden der betreffenden Metallatome sich erheblich von den Wärmewerten der beiden letzten positiven Valenzeinheiten unterscheidet. Aus dieser Tatsache scheint es hervorzugehen, dass wir auf keinen Fall die Bildungswärmen verschiedener Elemente untereinander vergleichen können, und dass es unmöglich sei, gesetzmässige Beziehungen bei den Bildungswärmen festzustellen. Doch ein sorgfältiges Studium schon der Bildungswärmen zeigt uns, dass dem nicht so ist. Bei dem Vergleich der Bildungswärmen der Chloride, Oxyde usw. aller Elemente ist es, wie es sich herausgestellt hat, notwendig, die mittleren Wärmewerte zu nehmen, und zwar die Werte, die für die höchstvalenzige und nicht jede beliebige Verbindung des betreffenden Elements erhalten worden sind. Es stellt sich dann heraus, dass wir in diesem Falle die uns schon bekannte Gesetzmässigkeit beobachten können, und zwar, dass die Bildungswärme einer Verbindung eines beliebigen Elements mit einem bestimmten anderen das arithmetische Mittel zwischen den Bildungswärmen der gleichen Verbindung der dem ersten benachbarten Elemente darstellt.

So kann man schon aus den älteren thermochemischen Tatsachen den Schluss ziehen, dass die Wärmewerte, die den einzelnen positiven

---

[1]) Trautz und Geissler, Z. anorgan. Chem. **140**, 148. 1924. [2]) Bodenstein, Z. Elektrochem. **22**, 338. 1915. [3]) Günther, Z. Elektrochem. **23**, 197. 1917. [4]) Günther, Z. Elektrochem. **23**, 197. 1917. [5]) Tschelzow, C. r. **100**, 1458. 1885.

Ladungen der mehrwertigen Atome, d. h. den **Ionisationswärmen**, entsprechen, für die einzelnen Ladungen eines und desselben Atoms verschieden in ihrer Grösse sein müssen. Die neueren Arbeiten der Physiker bestätigen diese Feststellung. So sind z. B. die Ionisationswärmen der beiden Ladungen des *Mg* gleich 174·3 kcal, bzw. 344 kcal[1]). Genau so haben wir für die drei Ladungen des *Al* die Werte 136·5, 440 und 650·3 kcal.

Wir können beim Studium der Ionisationswärmen der verhältnismässig geringen Zahl der Elemente, für die die Ionisationswärmen von Physikern nach mehreren neuesten experimentellen Methoden [durch Elektronenstoss[2]), aus den Grenzfrequenzen der Röntgenspektren[3]), aus der Grenzfrequenz derjenigen Spektralserie, bei deren Aussendung die Grundbahn Endbahn ist[4])] direkt bestimmt worden sind, mit Leichtigkeit festzustellen, dass wir auch in diesem Falle dieselbe Gesetzmässigkeit verfolgen können, die von uns in allen anderen Fällen beobachtet worden ist. Doch müssen dabei stets die **mittleren** Werte der Ionisationswärmen für eine einzelne Ladung der zu vergleichenden Elemente betrachtet werden. Diesen mittleren Wert erhalten wir, indem wir die Ionisationswärmen der einzelnen positiven Ladungen summieren und die erhaltene Summe durch die Anzahl der Ladungen, nach älterer Anschauungsweise, also durch die positive Valenz des betreffenden Atoms dividieren. Auf diese Weise erhalten wir für die mittlere Ionisationswärme von *Mg*:

$$\frac{174{\cdot}3 + 344{\cdot}0}{2} = \frac{518{\cdot}3}{2} = 259{\cdot}15 \text{ kcal.}$$

Für *Al*:

$$\frac{136{\cdot}5 + 440{\cdot}0 + 650{\cdot}0}{3} = \frac{1226{\cdot}5}{3} = 408{\cdot}8 \text{ kcal.}$$

Vergleichen wir die auf diese Weise erhaltenen mittleren Ionisationswärmen der Elemente, die in letzterer Zeit von Physikern bestimmt worden sind, so können wir auch hier mit genügender Genauigkeit die uns schon bekannte Gesetzmässigkeit feststellen:

$$\text{Ionisationswärme} \left\{ \begin{aligned} J_{Na^{\cdot}} &= 117{\cdot}5 \text{ kcal} \\ J_{Mg^{\cdot\cdot}} &= 259{\cdot}15 \;\text{,,} \\ \frac{J_{Al^{\cdot\cdot\cdot}}}{2} &= 408{\cdot}8 \;\text{,,} \end{aligned} \right\} \frac{117{\cdot}5 + 408{\cdot}8}{2} = 263{\cdot}15$$

---

[1]) Grimm und Herzfeld, loc. cit., S. 152. [2]) Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik. Berlin 1923. [3]) Bohr und Coster, Z. Physik **12**, 342. 1923. [4]) Paschen und Götze, Seriengesetze der Spektrallinien. Berlin 1922.

$$\text{Ionisationswärme}\left\{\begin{array}{l} J_{K^{\cdot}} = 99{\cdot}0\ \text{kcal} \\ J_{Rb^{\cdot}} = 95{\cdot}5\ \ \text{„} \\ J_{Cs^{\cdot}} = 89{\cdot}0\ \ \text{„} \end{array}\right\}\ \frac{99{\cdot}0 + 89{\cdot}0}{2} = 94{\cdot}0$$

Die gleiche Gesetzmässigkeit können wir auch für den vierten Summanden der Bildungswärme einer Verbindung, für die Wärmewerte der negativen Aufladung beobachten. Wie wir schon gesehen haben, sind diese Wärmewerte vor allem für die Halogene *Cl*, *Br* und *J* bestimmt worden. Bei Auswertung der betreffenden experimentell gefundenen Zahlen können wir wiederum die uns schon bekannte Gesetzmässigkeit beobachten:

$$\left.\begin{array}{l} E_{Cl'} = 89{\cdot}3\ \text{kcal}\ ^{1)} \\ E_{Br'} = 87{\cdot}0\ \ \text{„}\ ^{2)} \\ E_{J'} = 81{\cdot}8\ \ \text{„}\ ^{3)} \end{array}\right\}\ \frac{89{\cdot}3 + 81{\cdot}8}{2} = 85{\cdot}6$$

Es bleibt uns noch, die Wärmewerte für die elektrostatische Anziehung zwischen einer positiven Ladung eines jeden Elements und der negativen Ladung eines bestimmten negativen Ions, Cl', Br', J', O'' und S'' zu betrachten. Es stellt sich dabei heraus, dass wir auch hier dasselbe feststellen können, wie in den vorher betrachteten Fällen: dass der Wärmewert der elektrostatischen Anziehung zwischen einer positiven Ladung eines Elements und der Ladung eines negativen Ions das arithmetische Mittel zwischen den Wärmewerten der elektrostatischen Anziehung zwischen einer Ladung dieses negativen Ions und einer positiven Ladung der dem ersten positiven Ion benachbarten Elemente darstellt. Wir müssen aber wiederum den betreffenden Mittelwert für eine einfache Ladung nehmen, den wir erhalten, indem wir die entsprechende, von Physikern bestimmte oder berechnete[4]) Zahl durch die Anzahl der maximalen positiven Ladungen der betreffenden Atome dividieren:

$$\left.\begin{array}{ll} U_{NaCl} & 181\ \ \text{kcal} \\ \frac{U_{MgCl_2}}{2} & 298{\cdot}5\ \text{kcal} \\ \frac{U_{AlCl_3}}{3} & 420{\cdot}0\ \text{kcal} \end{array}\right\}\ 181 + 420 = 300{\cdot}5\ \text{kcal}$$

Dasselbe bemerken wir, wenn wir die U-Werte für ein und dasselbe positive Ion mit verschiedenen untereinander im periodischen

---

[1]) Angerer, Z. Physik **11**, 167. 1922. [2]) Fajans, Vrhdlg. Physikal. Ges. **21**, 714. 1919. [3]) Gerlach und Gromann, Z. Physik **18**, 239. 1923. [4]) Born, Atomtheorie des festen Zustands. S. 751. Grimm und Herzfeld, loc. cit., S. 149.

Tabelle der U-Werte für Halogenverbindungen.

$LiCl$	$LiBr$	LiJ	
205	191	176	$\frac{205 + 176}{2} = 190{\cdot}5$
$NaCl$	$NaBr$	NaJ	
181	169	156	$\frac{181 + 156}{2} = 168{\cdot}5$
KCl	KBr	KJ	
165	154	143	$\frac{165 + 143}{2} = 154{\cdot}0$
$RbCl$	$RbBr$	RbJ	
160	150	139	$\frac{160 + 139}{2} = 149{\cdot}5$
$CsCl$	$CsBr$	CsJ	
154	145	135	$\frac{150 + 135}{2} = 144{\cdot}5$
$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgJ_2	
597	567	540	$\frac{597 + 540}{2} = 568{\cdot}5$
$CaCl_2$	$CaBr_2$	CaJ_2	
513	484	459	$\frac{513 + 459}{2} = 486{\cdot}0$
$SrCl_2$	$SrBr_2$	SrJ_2	
489	462	436	$\frac{489 + 436}{2} = 462{\cdot}5$
$BaCl_2$	$BaBr_2$	BaJ_2	
452	430	403	$\frac{452 + 403}{2} = 427{\cdot}5$

System benachbarten negativen Ionen vergleichen. Wir bringen eine Tabelle der U-Werte für Cl', Br' und J'-Verbindungen mit dem $Li^{\cdot}$-Ion, bzw. $Na^{\cdot}$-, $K^{\cdot}$-, $Rb^{\cdot}$- und $Cs^{\cdot}$-Ion, bzw. $Mg^{\cdot\cdot}$-, $Ca^{\cdot\cdot}$-, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion.

So sehen wir, dass der von uns oben a priori gezogene Schluss, dass, wenn für die Bildungswärmen der Moleküle verschiedener Verbindungen die von uns beobachtete Gesetzmässigkeit besteht, sie für die einzelnen Summanden, aus denen sich die Bildungswärme zusammensetzt, d. h. die Sublimationswärmen, Dissoziationswärmen, Ionisationswärmen usw. gelten muss, sich genügend bestätigt hat.

Theoretische Begründung der beobachteten Gesetzmässigkeit.

Wir wollen uns jetzt die Frage stellen, auf welche Weise das Vorhandensein der von uns beobachteten Gesetzmässigkeit zu erklären ist. Es ist klar, dass wir diese Erklärung in dem Bau der Atomsysteme zu suchen haben, die nach den neueren Vorstellungen aus einem po-

sitiv geladenen Kern und um ihn kreisenden Elektronen, die sich in der äussersten, am meisten von dem Kern entfernten Reihe, richtiger gesagt Sphäre, befinden, und infolgedessen am wenigsten fest an den Kern gebunden sind, als Valenzelektronen bezeichnet. Und tatsächlich diese Elektronen bewirken durch den Übergang aus einem Atomsystem zu anderen, stabileren Atomsystemen die Bildung von Verbindungen zwischen Atomen und bestimmen die Wertigkeit der Atome. Wie es vorzüglich von KOSSEL[1]) dargelegt worden ist, haben wir es bei der Entstehung eines binären Molekülsystems aus einem Zentralatom und einem oder mehreren gleichen Atomen, nach vollzogenem Übergang der Valenzelektronen von dem ersten Atom zu den anderen oder umgekehrt, einerseits mit einer elektrostatischen Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen und andererseits mit gegenseitiger Abstossung zwischen den gleich geladenen Ionen zu tun. Die algebraische Summe der Energien der Anziehung und Abstossung, von W. KOSSEL mit $\varphi_m - \varphi_a$ bezeichnet, gibt uns eine Vorstellung über die Stabilität des entstandenen Molekülsystems. Bekanntlich sind von W. KOSSEL Tabellen dieser Grössen $\varphi_m - \varphi_a$ aufgestellt worden, und zwar für den Fall der Bildung eines Moleküls aus einem Zentralion und 1, 2, 3, 4 usw. einwertigen Ionen und für den Fall eines Molekülsystems aus einem Zentralion und ihn umgebenden zweiwertigen Ionen. Die Werte von $\varphi_m - \varphi_a$ sind von W. KOSSEL in diesen Tabellen für den Idealfall gegeben. Die Ladung eines Elektrons wird gleich 1 gesetzt, die Radien aller Ionen auch gleich 1 und die Entfernung zwischen den Ionenzentren gleich zwei Radien, d. h. = 2. Wir wählen aus diesen Tabellen von W. KOSSEL die Zahlen, die sich auf die Anzahl der Ladungen der äusseren Ionen, die der Valenzzahl des Zentralions entspricht, beziehen und dividieren diese Zahlen durch die Wertigkeit des Zentralions. Wir bekommen dann die Energiemenge, die einer Bindung eines einzelnen einfach geladenen äusseren Ions, bzw. einer Valenz eines äusseren zweiwertigen Ions, entspricht. In der auf diese Weise erhaltenen Energiemenge ist auch schon sozusagen eine Korrektur, die sich auf die gegenseitige Abstossung der Ladungen der äusseren Ionen bezieht, enthalten. Nehmen wir eine Reihe solcher Zahlen, die nach den Tabellen von W. KOSSEL für zwei-, drei-, vier- und fünfwertige Zentralionen und für einwertige äussere Ionen berechnet worden sind:

---

[1]) W. KOSSEL, Ann. Phys. 1916.

m	2	3	4	5
$\varphi_m - \varphi_a$	$\frac{1.75}{2} = 0.875$	$\frac{3.63}{3} = 1.21$	$\frac{6.16}{4} = 1.54$	$\frac{9.06}{5} = 1.81$

Bei Auswertung dieser Zahlen entdecken wir die gleiche Gesetzmässigkeit, die wir schon für alle von uns besprochenen Wärmewerte und speziell für die Wärmewerte der elektrostatischen Anziehung konstatiert haben:

	Nach der Tabelle
$\frac{0.8775 + 1.54}{2} = \frac{2.415}{2} = 1.207$	1.21
$\frac{1.21 + 1.81}{2} = \frac{3.02}{2} = 1.51$	1.54

Das gleiche beobachten wir auch, wenn wir die Zahlen aus der zweiten Tabelle von W. KOSSEL nehmen, die sich auf den Fall beziehen, dass doppelt geladene äussere Ionen sich mit einem zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechs- und siebenmal geladenem Zentralion verbinden.

m	2	3	4	5	6	7
$\varphi_m - \varphi_a$	$\frac{2}{2} = 1$	$\frac{4.5}{3} = 1.5$[1]	$\frac{7}{4} = 1.75$	$\frac{10.26}{5} = 2.05$[2]	$\frac{14.55}{6} = 2.42$	$\frac{19.07}{2} = 2.73$[3]
		$\frac{1 + 1.75}{2}$	$\frac{1.5 + 2.05}{2}$	$\frac{1.75 + 2.42}{2}$	$\frac{2.05 + 2.73}{2}$	
		$= \frac{2.75}{2} = 1.375$	$= \frac{3.55}{2} = 1.77$	$= \frac{4.15}{2} = 2.07$	$= \frac{4.78}{2} = 2.39$	

Wir sehen auch in diesem Falle die gleiche Gesetzmässigkeit, die von uns bei dem vorher besprochenen festgestellt worden ist.

---

[1]) Es ist der Durchschnitt zwischen den Werten für ein und zwei Ionen, für die in der Tabelle von W. KOSSEL 3 und 5 angegeben ist, genommen.

[2]) Es ist der Mittelwert für zwei und drei Ionen genommen:

$$\frac{9.00 + 11.53}{2} = 10.26.$$

[3]) Es ist der Mittelwert für drei und vier Ionen genommen:

$$\frac{17.53 + 20.61}{2} = 19.07.$$

Vergleichende Tabelle der empirischen Ionenradien in Å-E. nach GOLDSCHMIDT.

I	II	III	IV	Mittelwert aus	
				$\frac{I+III}{2}$	$\frac{II+IV}{2}$
$Li^{\cdot}$ 0·78	$Be^{\cdot\cdot}$ 0·34 (?)	$B^{\cdot\cdot\cdot}$ —	$C^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ höchstens 0·2		
$Na^{\cdot}$ 0·98	$Mg^{\cdot\cdot}$ 0·78	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$ 0·57	$Si^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0·39	$\frac{0.98 = 0.57}{2} = 0.775$	$\frac{0.78 + 0.39}{2} = 0.58$
$K^{\cdot}$ 1·33	$Ca^{\cdot\cdot}$ 1·06	$Sc^{\cdot\cdot\cdot}$ 0·83	$Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0·64	$\frac{1.33 + 0.83}{2} = 1.08$	$\frac{1.06 + 0.64}{2} = 0.85$
$Rb^{\cdot}$ 1·49	$Sr^{\cdot\cdot}$ 1·27	$Y^{\cdot\cdot\cdot}$ 1·06	$Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 0·87	$\frac{1.49 + 1.06}{2} = 1.27$	$\frac{1.27 + 0.87}{2} = 1.04$
$Cs^{\cdot}$ 1·65	$Ba^{\cdot\cdot}$ 1·43	$La^{\cdot\cdot\cdot}$ 1·22	$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 1·02	$\frac{1.65 + 1.22}{2} = 1.43$	$\frac{1.43 + 1.02}{2} = 1.22$

Auf diese Weise können wir die uns bekannte Gesetzmässigkeit für die Idealsysteme von KOSSEL, sowie auch für die natürlichen Atomsysteme der Elemente beobachten. Wir dürfen aber auf Grund unserer neueren Vorstellungen über die Struktur der Atome nicht annehmen, dass die Ionenradien der entsprechenden Atome sogar in dem Falle, wenn sie zu einer und derselben wagerechten Reihe des periodischen Systems gehören, gleich gross seien, wie das von W. KOSSEL für seine Idealsysteme angenommen wird. Dass wir aber in Wirklichkeit die gleiche Gesetzmässigkeit wie für die letzteren Systeme, so auch für natürliche Atomsysteme beobachten, kann nur dadurch erklärt werden, dass folglich der Radius eines jeden Elementarions dem arithmetischen Mittel aus den Radien der einzelnen Ionen der im periodischen System benachbarten Elementaratome entsprechen müsse. In der letzten Zeit treffen wir in der modernen physikalischen Literatur eine Reihe von Forschungen, die die absoluten in Ångstromeinheiten berechneten Radiendimensionen bestimmt haben wollen; dabei gehen die Forscher von verschiedensten Methoden und Berechnungen aus. So geht WASASTJERNA aus der Ionenrefraktion, WHEELER P. DAVEY, BRAAG, HUGGINS, GRIMM und WOLFF, PAULING und schliesslich GOLDSCHMIDT (1927) aus Kristallstrukturmessungen,

Anderson aus den Bahnradien der Valenzelektronen, Richards aus Kompressibilitätsmessungen der Halogenverbindungen, Lindsay aus Quantenbetrachtungen über die Kraftfelder der Ionen usw.[1]) aus.

Wenn wir diese von sämtlichen Autoren angegebenen Dimensionen der Ionenradien studieren, so können wir hierbei mit genügender Genauigkeit die uns bekannte Gesetzmässigkeit bestätigen. Wir führen eine Tabelle, die wir aus den einer und derselben wagerechten Reihe gehörenden Zahlen von Goldschmidt für Ionenradien der Elemente, an.

Dasselbe finden wir beim Vergleich der Zahlen, die verschiedenen Ionen einer und derselben senkrechten Reihe entsprechen. Wir führen die Zahlen in Å-E. von Anderson, Bragg, Richards und Goldschmidt an:

	Anderson		Bragg		Richards	
$Li^{\cdot}$	1·38		1·55		1·15	
$Na^{\cdot}$	1·80	$\frac{1{\cdot}38 + 2{\cdot}21}{2} = 1{\cdot}795$	1·77	$\frac{1{\cdot}55 + 2{\cdot}07}{2} = 1{\cdot}81$	1·43	$\frac{1{\cdot}15 + 1{\cdot}73}{2} = 1{\cdot}44$
$K^{\cdot}$	2·21	$\frac{1{\cdot}80 + 2{\cdot}45}{2} = 2{\cdot}125$	2·07	$\frac{1{\cdot}77 + 2{\cdot}25}{2} = 2{\cdot}02$	1·73	$\frac{1{\cdot}43 + 1{\cdot}90}{2} = 1{\cdot}67$
$Rb^{\cdot}$	2·45	$\frac{2{\cdot}21 + 2{\cdot}70}{2} = 2{\cdot}455$	2·25		1·90	
$Cs^{\cdot}$	2·70		—		—	

Goldschmidt:

$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Rb^{\cdot}$	$Cs^{\cdot}$
0·98	1·33	1·49	1·65

$$\frac{0{\cdot}98 + 1{\cdot}49}{2} = 1{\cdot}285 \qquad \frac{1{\cdot}33 + 1{\cdot}65}{2} = 1{\cdot}49$$

$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$
0·78	1·06	1·27	1·43

$$\frac{0{\cdot}78 + 1{\cdot}27}{2} = 1{\cdot}03 \qquad \frac{1{\cdot}06 + 1{\cdot}43}{2} = 1{\cdot}25$$

[1]) Eine Reihe von vergleichenden Tabellen der von allen genannten Autoren bestimmten Ionenradien ist im I. Ergänzungsband der Landolt-Börnstein-Tabellen zu finden. Die Tabellen von Goldschmidt siehe Berl. Ber. **60**, 1270. 1927; von L. Pauling, Journ. of Am. Chem. Soc. **49**, 771, 1927.

$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	$Sc^{\cdot\cdot\cdot}$	$Y^{\cdot\cdot\cdot}$	$La^{\cdot\cdot\cdot}$
0·57	0·83	1·06	1·22

$$\frac{0{\cdot}57 + 1{\cdot}06}{2} = 0{\cdot}82 \qquad \frac{0{\cdot}83 + 1{\cdot}22}{2} = 1{\cdot}03$$

$Si^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$
0·39	0·64	0·87	1·02

$$\frac{0{\cdot}39 + 0{\cdot}87}{2} = 0{\cdot}63 \qquad \frac{0{\cdot}64 + 1{\cdot}02}{2} = 0{\cdot}83$$

Dasselbe stellen wir auch für die negativen Ionen, z. B. für Cl', Br' und J', fest. Wir führen die Zahlen von Richards, von Grimm und Wolff, von Wasastjerna und von Goldschmidt an:

	Richards		Grimm und Wolff		Wasastjerna	
Cl'	1·4		0·953		1·72	
Br'	1·5	$\frac{1{\cdot}4 + 1{\cdot}7}{2} = 1{\cdot}55$	1·021	$\frac{0{\cdot}953 + 1{\cdot}122}{2} = 1{\cdot}037$	1·92	$\frac{1{\cdot}72 + 2{\cdot}19}{2} = 1{\cdot}95$
J'	1·7		1·122		2·19	

	Goldschmidt	
Cl'	1·81	
Br'	1·96	$\frac{1{\cdot}81 + 2{\cdot}20}{2} = 2{\cdot}005$ oder $2 \cdot 1{\cdot}96 - 1{\cdot}81 = 2{\cdot}11$
J'	2·20	

Die Zahlen der sämtlichen Autoren unterscheiden sich zwar voneinander, doch können wir aus den Zahlen jedes einzelnen Forschers unsere Gesetzmässigkeit bestätigen mit einer Genauigkeit, die als befriedigend gelten darf, wenn wir die Schwierigkeit dieser Bestimmungen in Betracht ziehen.

Noch deutlicher ist diese Gesetzmässigkeit zu ersehen, wenn wir aus den Radiendimensionen einzelner Ionen den Abstand der Mittelpunkte je zweier sich verbindender Ionen berechnen und die auf diese Weise für verschiedenste Ionenkombinationen berechneten Grössen vergleichen. Wir führen die auf diese Weise aus den von Goldschmidt angegebenen Zahlen berechneten Grössen für die Verbindungen $NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ und $SiCl_4$ an:

$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$
2·79	2·59	2·38	2·20

$$\frac{2{\cdot}79 + 2{\cdot}38}{2} = 2{\cdot}59 \qquad \frac{2{\cdot}59 + 2{\cdot}20}{2} = 2{\cdot}38$$

Es werden auch die Grössen, die aus den Zahlen in Å-E., z. B. von WASASTJERNA, für Halogenverbindungen *NaCl*, *NaBr*, *NaJ*, *KCl*, *KBr*, *KJ*, $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgJ_2, $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2 zu berechnen sind, angegeben:

NaCl 2·73	*NaBr* 2·93	*NaJ* 3·20	$\frac{2{\cdot}73 + 3{\cdot}20}{2} = 2{\cdot}91$
KCl 3·02	*KBr* 3·22	*KJ* 3·49	$\frac{3{\cdot}02 + 3{\cdot}49}{2} = 3{\cdot}25$
$MgCl_2$ 2·47	$MgBr_2$ 2·67	MgJ_2 2·94	$\frac{2{\cdot}47 + 2{\cdot}94}{2} = 2{\cdot}70$
$CaCl_2$ 2·74	$CaBr_2$ 2·94	CaJ_2 3·21	$\frac{2{\cdot}74 + 3{\cdot}21}{2} = 2{\cdot}97$

Auf diese Weise können wir aus den Zahlen jedes einzelnen Forschers im allgemeinen immer unsere Gesetzmässigkeit feststellen.

Berechnung der *U*-Werte für verschiedene Ionenkombinationen.

Wenn das nun der Fall ist, wenn wir, folglich, auf diese Weise mit einer gewissen Bestimmtheit die Abstände der Mittel- oder Schwerpunkte zweier sich miteinander bindender Ionen berechnen können, so geben uns die Gleichungen und Tabellen von KOSSEL die Möglichkeit für eine Reihe von Ionenkombinationen die entsprechenden uns unbekannten *U*-Werte zu bestimmen, gesetzt, dass wir den *U*-Wert für irgendeine von diesen Kombinationen kennen. Dabei müssen freilich allen diesen Kombinationen die gleiche Koordinationszahl der sich miteinander bindenden Ionen und die gleiche Kristallstruktur entsprechen. KOSSEL nimmt an, dass die Abstände der Mittelpunkte aller seiner sich miteinander bindenden Idealsysteme den Wert 2 haben, indem er hierbei allen Radien dieser Systeme den Wert einer Einheit zuschreibt; wir dagegen können in unseren Berechnungen für die Abstände zweier sich miteinander bindender Ionen die von uns vorher berechneten Grössen annehmen. Ist z. B. nach M. BORN für *NaCl* der entsprechende U_{NaCl}-Wert gleich 183 kcal, so können wir die *U*-Werte für *NaBr*, *NaJ*, *KCl*, *KBr*, *KJ* usw. berechnen. Für alle diese Ionenverbindungen müssen wir nach KOSSEL $U = \frac{1 \cdot 1}{r}$ annehmen. Nehmen wir die eines beliebigen Forschers Werte für die entsprechenden Radien an, so können wir, von dem *U*-Wert

für $NaCl = 183$ kcal ausgehend, die U-Werte für alle diese Ionenkombinationen berechnen, da ihre Kristallstruktur, wie wir das aus den Forschungen der letzteren Jahre kennen, dem gleichen Kristalltypus entspricht.

Gehen wir von den von Wasastjerna angegebenen Radien aus, so bekommen wir:

	$NaCl$	$NaBr$	NaJ	KCl	KBr	KJ
Rad. d. Metall.-Ion.	1·01	1·01	1·01	1·30	1·30	1·30
Rad. d. Halog.-Ion.	1·72	1·92	2·19	1·72	1·92	2·19
	2·73	2·93	3·20	3·02	3·22	3·49

	Nach Born	
	U beob.	U ber.
$U_{NaBr} = \frac{2{\cdot}73 \cdot 183}{2{\cdot}93} = 170{\cdot}5$	170	171
$U_{NaJ} = \frac{2{\cdot}73 \cdot 183}{3{\cdot}20} = 156{\cdot}0$	159	158
$U_{KCl} = \frac{2{\cdot}73 \cdot 183}{3{\cdot}02} = 165$	165	162
$U_{KBr} = \frac{2{\cdot}73 \cdot 183}{3{\cdot}20} = 155$	154	155
$U_{KJ} = \frac{2{\cdot}73 \cdot 183}{3{\cdot}49} = 143$	144	144

Ebensogut stimmen die berechneten U-Werte, falls wir statt der von Wasastjerna angegebenen Radiendimensionen diejenigen von einem beliebigen anderen Forscher angegebenen annehmen: dabei bleibt das gegenseitige Verhältnis zwischen allen Radiendimensionen unverändert.

Auch für die Halogensalze der Erdalkalimetalle stimmen die auf diese Weise berechneten Werte mit den von Grimm und Herzfeld berechneten gut überein. Nehmen wir für die Radien der Erdalkalimetallione $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ und für die Radien der negativen Hallogenionen Cl', Br' und J'[1]) die von Goldschmidt angegebenen Zahlen, so erhalten wir die in folgender Tabelle angegebenen U-Werte. In allen auf diese Weise berechneten U-Werten hält offenbar die von uns festgestellte Gesetzmässigkeit stand.

Bei der Berechnung der Zahlen dieser Tabelle gingen wir aus dem aus gittertheoretischen Überlegungen bestimmten $U_{CaF_2} = 614$ kcal

[1]) Für J'-Ion den von uns korrigierten Wert = 2·11 Å-E.

Tabelle der U-Werte der Halogensalze der Erdalkalimetalle.

	Berkenheim			Arithmet. Mittel	Grimm u. Herzfeld			Arithmet. Mittel
	Cl'	Br'	J'		Cl'	Br'	J'	
$Mg^{\cdot\cdot}$	594	563	532	$\frac{594+532}{2}=563$	597	567	540	$\frac{597+540}{2}=568{\cdot}5$
$Ca^{\cdot\cdot}$	512	486	463	$\frac{512+463}{2}=487$	513	484	459	$\frac{513+459}{2}=486{\cdot}0$
$Sr^{\cdot\cdot}$	476	455	434	$\frac{476+434}{2}=455$	489	462	436	$\frac{489+436}{2}=462{\cdot}5$
$Ba^{\cdot\cdot}$	453	433	414	$\frac{453+414}{2}=432$	452	430	403	$\frac{452+403}{2}=427{\cdot}5$

aus. Die sämtlichen für $Mg^{\cdot\cdot}$-Salze berechneten Werte sind von uns um 5% vergrössert, da anstatt des sogenannten Fluorittypus der Krystalle des CaF_2 und anderen Halogensalzen der Erdalkalimetalle mit der Koordinationszahl = 8 wir im Falle der Magnesiumsalze mit dem Rutiltypus mit der Koordinationszahl = 6 zu tun haben; das letztere ist nach Goldschmidt[1]) mit einer etwa 5%igen Verminderung der Ionenabstände und einer gleich grossen Vergrösserung der elektrostatischen Gitterenergie verknüpft. Die meisten auf diese Weise berechneten U-Werte sind deutlich den von Grimm und Herzfeld gleichwertig.

Wir wollen die Berechnungen der Bildungswärmen des $SrCl_2$, $SrBr_2$ und SrJ_2 anführen; für diese Sr-Salze unterscheiden sich freilich die von uns berechneten U-Werte etwas mehr von den von Grimm und Herzfeld. Dadurch wollen wir die befriedigende Übereinstimmung betonen, mit der unsere U-Werte für die theoretische Bestimmung der Bildungswärmen gelten können. Ebenso gut oder noch besser gelten die von uns berechneten U-Werte zur theoretischen Berechnung der Bildungswärmen sämtlicher anderen Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle.

Viel mehr Interesse bieten uns die auf diese Weise für Sauerstoffverbindungen der Erdalkalimetalle CaO, MgO, SrO und BaO berechneten U-Werte dar. Wir werden auch bei diesen Berechnungen von dem bekannten $U_{CaF_2} = 614$ ausgehen. In diesem Falle dürfen wir schon bei der Berechnung des U_{CaO}-Wertes uns nicht mit den umgekehrten Proportionalitäten der Ionenabstände beschränken, wie es bei der Berechnung der U-Werte der Halogensalze möglich ge-

[1]) Goldschmidt, Kristallbau u. chem. Zusammensetzung, Ber. **60**, 1277. 1927.

	Q_{SrCl_2}	Q_{SrBr_2}	Q_{SrJ_2}
S_{Sr} = Sublimationswärme	32·5 kcal	32·5 kcal	32·5 kcal
J_{Sr} = Ionisationswärme	380·0 „	380·0 „	380·0 „
Verdampf.-Wärme d. Halogens	—	3·7 „	7·5 „
$2D_{\text{Halog.}}$ = Dissoziationswärme	59·5 „	46·2 „	34·5 „
	472·0 kcal	462·4 kcal	454·5 kcal
$2E_{\text{Halog.}}$ = Wärme d. negativen Aufladung	178·6 kcal	174·0 kcal	163·6 kcal
U = Wärme der elektrostat. Anziehung .	476·0 „	455·0 „	434·0 „
	654·6 kcal	629·0 kcal	597·6 kcal
Q = Bildungswärme berechnet	182·6 kcal	166·6 kcal	143·1 kcal
„ gefunden	184·7 „	166·5 „	142·5 „
	Berthelot	Forcrand	Forcrand

wesen war: es ist notwendig, die Anwesenheit einer gegenseitigen Abstossung der gleichnamig geladenen F-Ionen im Falle von CaF_2 und die Abwesenheit einer gleichartigen Abstossung im Falle von CaO oder MgO, SrO, BaO in Betracht ziehen. Es erweist sich nämlich, dass wir dabei mit Erfolg die Zahlen der beiden Tabellen von Kossel für die entsprechenden Werte von $\varphi_m - \varphi_a$ seiner Idealsysteme benutzen können. Diese Zahlen geben uns die Möglichkeit, die U-Werte zu bestimmen, indem wir, wie die Anziehung der ungleichnamig geladenen, so auch die Abstossung der gleichnamig geladenen Ionen in Betracht ziehen. In den Tabellen von Kossel finden wir für ein Zentralion, das eine Ladung $m = 2$ besitzt und m Ionen mit der Ladung $= 1$ anzieht, $\varphi_m - \varphi_a = 1·75$; für ein Zentralion, dem dieselbe Ladung $m = 2$ entspricht, welches sich nur mit einem Ion von derselben Ladung $m = 2$ verbindet, finden wir bei Kossel $\varphi_m - \varphi_a = 2$. Werden wir für die Abstände der sich verbindenden Ionen, die bei Kossel immer $= 2$ sind, die entsprechenden von uns aus den Radiendimensionen, z. B. nach den Daten von Wheeler P. Davey bestimmten Werte annehmen, so bekommen wir wie folgt:

$$U_{CaF_2} = \frac{1·75 \cdot 2}{2·40}, \quad U_{CaO} = \frac{2 \cdot 2}{2·44}.$$

Es ist klar, dass $\frac{U_{CaO}}{U_{CaF_2}} = \frac{4 \cdot 2·40}{1·75 \cdot 2 \cdot 2·44}$; da aber $U_{CaF_2} = 614$ kcal, so bekommen wir für $U_{CaO} = 691$ kcal, d. h. wir bekommen einen von den beiden von Grimm und Herzfeld angeführten Werten, d. h. 691 und 672 kcal. Diese Forscher berechnen, wie bekannt, ihre U-Werte nach dem Bornschen Kreisprozess; die Schlüsse ihrer Arbeit

und ihrer Berechnungen stützen sie allein auf die Bildungswärmen der entsprechenden Verbindungen und führen für die U-Werte der Oxyde und Sulfide der Erdalkalien (MgO, CaO, SrO, MgS, CaS, SrS) je zwei Werte an, da zwischen den in der älteren Literatur angegebenen Bildungswärmen nicht entschieden werden kann.

In gleicher Weise bekommen wir für U_{MgO}, U_{SrO} und U_{BaO} folgende Werte:

	U_{MgO}	U_{CaO}	U_{SrO}	U_{BaO}
Berechnet aus den Zahlen von WHEELER P. DAVEY	801·5	691	645	626
Angegeben bei GRIMM und HERZFELD .	827 712	691 672	659 628	621

Aber weder die von GRIMM und HERZFELD, noch diese von uns berechneten U-Werte sind richtig; es muss nämlich bei den zuletzt erwähnten Berechnungen eine Korrektur eingeführt werden, da den MgO, CaO, SrO und BaO eine $NaCl$-Kristallstruktur mit der Koordinationszahl = 6, während den Kristallen des CaF_2, wie wir schon bereits wissen, der sogenannte Fluorittypus mit der Koordinationszahl = 8 entspricht. Hier scheint mit der Änderung der Koordination eine Verminderung der Ionenabstände um etwa 4%, und folglich eine entsprechende Vergrösserung der U-Werte verknüpft zu sein. Gehen wir von den empirischen Ionenradien von GOLDSCHMDT und von dem $U_{CaF_2} = 614$ kcal aus und berechnen wir die U-Werte der Erdalkalioxyde nach der Ausführung der erwähnten Korrektur in oben dargelegter Weise, so erhalten wir folgende Zahlen:

U-Werte der Oxyde in kcal.

MgO	CaO	SrO	BaO
832	733	673·5	634

Diese Werte stimmen gut mit den nach BORNschem Kreisprozess berechneten U-Werten überein, wenn wir für diese Berechnungen die neuerdings von MOOSE und PARR bzw. von GÜNTZ und BENOIT bestimmten Bildungswärmen der Erdalkalioxyde benutzen.

Zum Schluss wollen wir bemerken, dass wir auf Grund der dargelegten Betrachtungen mit genügender Annäherung die U-Werte für verschiedene chemische Verbindungen zu berechnen imstande sind, für welche wir dieselben nach dem BORNschen Kreisprozess nicht be-

Berechnung der U-Werte der Erdalkalioxyde nach Bornschem Kreisprozess.

	MgO	CaO	SrO	BaO
S = Sublimationswärme . . .	47·0[1]	44·2[2]	32·5[3]	32·4[3]
J = Ionisationswärme	518·3	410·0	380·8	346·8
D_0 = Dissiziationswärme des Sauerstoffs	81·0	81·0	81·0	81·0
E_0 = Wärme der negat. Aufladung	42·0[4]	42·0	42·0	42·0
	688·3	577·2	536·3	502·3
Q = Bildungswärme	145·8[5]	152·1[5]	141·2[5]	133·4[5]
U = berechnet	834·1 kcal	729·3 kcal	678·5 kcal	635·6 kcal

stimmen können, z. B. für Verbindungen, für welche uns ausser dem U-Werte noch ein oder mehrere Summanden unbekannt sind, deren Summe den Q-Wert, d. h. die Bildungswärme der entsprechenden Verbindung, zusammenstellt. Aus dem oben dargelegten wissen wir schon, dass wir auch auf Grund der uns bekannten Gesetzmässigkeit den U-Wert für eine Reihe von Ionenkombinationen berechnen können, indem wir die entsprechenden U-Werte für ähnliche Kombinationen der im periodischen System benachbarten Ionen kennen. Im allgemeinen unterstützen zweifellos alle von uns dargelegten Tatsachen und Betrachtungen die modernen Anschauungen über die Struktur der Elementarsysteme beträchtlich.

Zusammenfassung.

Wir fassen jetzt alles, was von uns in dieser Arbeit festgestellt worden ist, noch einmal kurz zusammen:

1. Es ist uns gelungen, auf Grund des Zahlenmaterials der alten klassischen Thermochemie in den Bildungswärmen von Molekülen binärer Verbindungen die gleiche Gesetzmässigkeit festzustellen, die D. Mendeleeff für die Atomgewichte sämtlicher Elemente aufgefunden hat, und zwar, dass die Bildungswärmen aller solcher Verbindungen eines jeden Elements annähernd das arithmetische Mittel zwischen den Bildungswärmen entsprechender Verbindungen von Elementen, die dem ersten in dem periodischen System benachbart sind, darstellen.

[1]) Grüneisen, Vrhdlg. Physikal. Ges. **14**, 324. 1912. [2]) Pilling, Physical. Review **5**, 362. 1922. [3]) Ruff und Hartmann, Z. anorg. Chem. **133**, 29. 1924. [4]) Sanftleben, Z. Physik **37**, 539; Schmälig, Z. Physik **47**, 730. 1928. [5]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, I. Ergänz.-Bd., 1927.

2. Auf Grund dieser Gesetzmässigkeit ist es uns gelungen, unbekannte Bildungswärmen zu berechnen und entsprechende Tabellen, z. B. die Tabellen der Bildungswärmen von Chloriden und Oxyden, aufzustellen.

3. Da nach den neueren Anschauungen, die aber im wesentlichen schon in älteren Arbeiten[1]) enthalten und auch von uns[2]) schon vor längerer Zeit entwickelt worden sind, die Bildungswärme einer beliebigen Verbindung die algebraische Summe einer Reihe von Summanden (nach neuerer Terminologie: Sublimationswärme, Dissoziationswärme, der Wärmewert der Aufladung der beiden sich anziehenden Elementaratome und schliesslich der Wärmewert der elektrostatischen Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen) bildet, so ist aus der Tatsache des Vorhandenseins der oben festgestellten Gesetzmässigkeit der Schluss gezogen worden, dass die gleiche Gesetzmässigkeit auch für sämtliche Summanden gelten muss. Die Auswertung des entsprechenden Zahlenmaterials bestätigt diese Vermutung.

4. Die gleiche Gesetzmässigkeit ist von uns auch bei den entsprechenden, für ideale Atome in der Tabelle von W. Kossel angegebenen Zahlen festgestellt worden, und da diese idealen Atome nach den heute über den Bau der Atome herrschenden Anschauungen konstruiert sind, so muss auch die von uns in sämtlichen Fällen beobachtete Gesetzmässigkeit mit diesen neuen Anschauungen, die auf der Elektronentheorie fussen, in Zusammenhang gebracht werden.

5. Es ist uns gelungen in einer Reihe von verschiedensten ähnlich konstruierten kristallinischen Ionenkombinationen die von uns beobachtete Gesetzmässigkeit auch in bezug auf die in der neueren Zeit von mehreren Autoren gefundenen Werte für sämtliche Ionenradien und ebensogut für die Abstände der Ionenmittelpunkte festzustellen.

6. Wir haben bewiesen, dass, indem wir die oben genannten Abstände der Ionenmittelpunkte kennen lernen, wir auf Grund der Gleichungen und Tabellen von Kossel und Angaben von Goldschmidt die unbekannten U-Werte für eine Reihe von verschiedensten Ionenkombinationen bestimmen können. Wir haben auch gezeigt, dass die auf diese Weise berechneten Grössen sich wenig von den auf Grund unserer Gesetzmässigkeit oder auf Grund des Bornschen Kreisprozesses berechneten Grössen unterscheiden.

[1]) W. Sutherland, Philos. Mag., 5. Serie, 1, 401. 1895. [2]) A. Berkenheim, Grundrisse der theoretischen Chemie (russisch). Moskau 1922.

Zur Theorie des Kristallwachstums[1]).

Von

Iwan N. Stranski.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 28.)

Es wird angenommen, dass die Kristalloberfläche nur unwesentlich vom Bau im Kristallinneren abweicht, und dass die Molekeln an der Oberfläche diejenigen Lagen einnehmen, welchen ein Energieminimum zukommt. Um das Wachstum bzw. Auflösen eines Kristalls herleiten zu können, müssen daher die Werte der Abtrennungsarbeiten, welche den verschiedenen Lagen an der Oberfläche zukommen, vorher bestimmt werden. Letzteres wird an einem *NaCl*-Kristall ausgeführt und gezeigt, dass sich die daraus zu ziehenden Folgerungen befriedigend mit den Tatsachen decken.

1. Das Kristallwachstum ist von den verschiedenen Autoren, die sich mit dessen Theorie befasst haben, aus hauptsächlich zwei wesentlich voneinander abweichenden Standpunkten aufgefasst worden.

Die einen[2]) nehmen an, dass es sich dabei um eine Frage handelt, welche rein thermodynamisch behandelt werden kann. Nach diesen

---

[1]) Diese Arbeit war in der vorliegenden Form schon im Sommer 1927 fertig und ist im Jahrbuch der Universität Sofia, **24**, phys.-math. Abt. **2**, 297 (1927/28), in bulgarischer Sprache veröffentlicht worden. Der darin vertretene Standpunkt wurde von mir auch anlässlich einer Arbeit von H. Brandes, Z. physikal. Chem. **126**, 198. 1927, in einer Zuschrift vom 2. Okt. 1927 an die Redaktion derselben Zeitschrift zum Teil klargelegt. Inzwischen ist eine sehr ähnliche Arbeit von Herrn Prof. W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, mathem.-phys. Kl. 1927, 135, erschienen, von welcher ich leider erst aus dem Referat im Chem. Ztrblt. erfuhr. Da die Ergebnisse in meiner Arbeit auf selbständigem Wege erhalten worden sind und, wie es mir scheint, in manchem Punkte weiter gehen, halte ich es für gegeben, dieselbe schon jetzt ungeändert in deutscher Sprache erscheinen zu lassen, um sie dadurch allgemein zugänglich zu machen, und nicht erst im Rahmen einer umfassenderen Abhandlung, wie von mir zuerst geplant wurde. Hierbei möchte ich nicht unterlassen, auch auf die Arbeit von E. Brandenburger, Z. Kristallogr. **66**, 120. 1927, hinzuweisen, welche einen Umriss einer Molekulartheorie des Kristallwachstums aus allgemeinen theoretischen Gesichtspunkten gibt.

[2]) P. Curie, Z. Kristallogr. **12**, 651. 1887. G. Wulff, Z. Kristallogr. **34**, 512. 1901. A. Rietzel, Z. Kristallogr. **49**, 172. 1911. H. Liebmann, Z. Kristallogr. **53**, 171. 1914. P. Ehrenfest, Ann. Phys. **48**, 360. 1915. M. Born und O. Stern, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 901. 1919. M. Yamada, Physikal. Ztschr. **24**, 364. 1923. **25**, 52. 1924. J. Biemüller, Z. Physik **38**, 753. 1926.

strebt jeder Kristall einer bestimmten Form zu, welche bei den bestehenden Gleichgewichtsbedingungen die allein mögliche ist.

Die anderen[1]) beziehen sich auf eine Gleichung, die zuerst von J. W. GIBBS (1875—1878) hergeleitet wurde und wonach die Löslichkeit bzw. der Sublimationsdruck eines genügend grossen Kristalls aufhört, von der Oberflächenspannung abzuhängen. Daraus folgern sie, dass die Tracht und also auch das Wachstum eines Kristalls überhaupt nicht thermodynamisch herzuleiten ist, sondern dass sie reine Geschwindigkeitsfragen sind.

Schliesslich versuchen einige Autoren, mit M. VOLMER[2]) an der Spitze, einen Mittelweg einzuschlagen.

Eine eingehende Darlegung und Diskussion der verschiedenen Standpunkte wird an anderer Stelle erscheinen. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist, zu zeigen, dass man bei Zuständen, die nicht weit vom Gleichgewicht abstehen, sowohl das Wachstum, wie auch die Auflösung der Kristalle aus dem Prinzip des Energieminimums befriedigend herleiten kann.

Indem wir von der Vorstellung ausgehen, dass die Kristalloberfläche nur unwesentlich vom Bau im Kristallinnern abweicht, d. h., dass die Molekeln (Atome, Ionen) an der Oberfläche an bestimmte Ruhelagen gebunden sind, die weitgehend dem Gitter entsprechen, so werden wir in gewissen einfachen Fällen (zur Zeit nur bei einigen Ionenkristallen) verhältnismässig leicht die Abtrennungsarbeiten für jede mögliche Lage an der Oberfläche näherungsweise bestimmen können. Mit Abtrennungsarbeit soll dabei diejenige Arbeit bezeichnet sein, welcher es bedarf, um eine Molekel (Atom, Ion) von ihrem Platz an der Oberfläche bis ins Unendliche zu entfernen. Dann muss folgendes gelten: Die Molekeln, welche die grössten Abtrennungsarbeiten besitzen, werden am seltensten die Oberfläche verlassen, und umgekehrt, neue Molekeln werden am leichtesten an solchen Stellen angelagert,

[1]) A. BERTHOUD, J. chim. phys. **10**, 624. 1912. G. FRIEDEL, J. chim. phys. **11**, 478. 1913. J. J. P. VALETON, Ber. d. mathem.-phys. Kl. d. Sächs. Ges. Wiss. **67**, 1. 1915. Physikal. Ztschr. **21**, 606. 1920. Z. Kristallogr. **59**, 135, 335. 1923/24. **60**, 1. 1924. R. GROSS, Abhdlg. d. mathem.-phys. Kl. d. Sächs. Ges. Wiss. **35**, 137. 1918. G. MASING, Naturwiss. **10**, 899. 1920. P. NIGGLI, Z. angew. Chem. **110**, 55. 1920. K. SPANGENBERG, Z. Kristallogr. **59**, 383. 1923/24.

[2]) M. VOLMER und J. ESTERMANN, Z. Physik **7**, 13. 1921. M. VOLMER, Physikal. Ztschr. **22**, 646. 1921. Z. Physik **9**, 193. 1922. Z. physikal. Chem. **102**, 270. 1922. **115**, 253. 1925. M. VOLMER und A. WEBER, Z. physikal. Chem. **119**, 277. 1926. H. BRANDES, Z. physikal. Chem. **126**, 198. 1927.

welchen die grössten Abtrennungsarbeiten zukommen. Demnach besteht die Aufgabe, die Reihenfolge der Anlagerungen oder Abtrennungen der Molekeln an der Kristalloberfläche aufzusuchen, zunächst darin, die Abtrennungsarbeiten für eine Reihe von charakteristischen Lagen an der Oberfläche zu bestimmen.

Im folgenden soll an einem Ionenkristall vom *NaCl*-Typus als einfachstem Beispiel gezeigt werden, inwieweit das bisher entworfene Programm zu verwirklichen ist. Da von den Faktoren, welche das Kristallwachstum bedingen, nur die inneren berücksichtigt werden und alle anderen (Lösungsmittel, Materialzufuhr) fürs erste ausgeschaltet sind, so muss der zu untersuchende Kristall nur von seinem eigenen (verdünnten) Dampf umgeben sein und nur sehr wenig vom Gleichgewichtszustand abstehen. Es sei noch bemerkt, dass bei den Ausrechnungen der Abtrennungsarbeiten die Wärmebewegungen ebenfalls nicht berücksichtigt werden.

2. Bekanntlich kann bei den Ionenkristallen der Zusammenhalt der Ionen im Gitter mit grosser Genauigkeit nur auf die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen und auf die Bornschen Abstossungskräfte zurückgeführt werden. Diese Einfachheit, welche im Kristallinnern herrscht, besteht jedoch nicht mehr an der Kristalloberfläche. Über die Abweichungen, welche an dieser auftreten können, sind bis jetzt zwei verschiedene Meinungen geäussert worden. E. Madelung[1]) hat den Fall durchgerechnet, dass die Ionen sich gleichbleiben, sowohl im Kristallinnern, wie an der Oberfläche. Nach ihm sind Abweichungen in der Lage der Ionen an der Oberfläche in bezug auf das Gitter zu erwarten, die im allgemeinen für Kationen und Anionen verschieden ausfallen müssen. J. Biemüller[2]) hat hingegen auf M. Borns Anregung den Fall durchgerechnet, dass nur Ionendeformationen an dieser stattfinden, dass aber die Lage der einzelnen Ionen in bezug auf das Gitter unverändert bleibt.

Die Ionendeformation, die aus Symmetriegründen im Kristallinnern fast vollkommen fehlt, kommt an der Oberfläche wieder zum Vorschein, wenn auch nicht in dem Masse, wie bei den einfachen Molekeln (im Gaszustand), wo sie wegen der höchst einseitigen Einwirkung der Ionen aufeinander besonders stark auftreten muss. Die Abweichungen an der Oberfläche werden aber wahrscheinlich sowohl in Gitter- wie auch in Ionendeformationen bestehen. Man übersieht die

[1]) E. Madelung, Physikal. Ztschr. **20**, 494. 1919. [2]) J. Biemüller, Z. Physik **38**, 759. 1926.

Verhältnisse besser an Fig. 1. Sind die Ionen in der äussersten (ersten) Netzebene deformiert, so wird der Abstand zwischen der ersten und zweiten Netzebene kleiner ausfallen müssen, als der Netzebenenabstand im Kristallinnern, denn durch die Dipolbildung ist eine zusätzliche Anziehungskraft zwischen beiden Netzebenen entstanden. Die Bindung zwischen der ersten und zweiten Netzebene wird aber noch etwas dadurch verstärkt, da die abstossende Wirkung der vierten Netzebene auf die zweite nicht kompensiert wird. In der Figur sind diese Verhältnisse durch eine grössere Entfernung zwischen der zweiten und dritten und eine kleinere Entfernung zwischen der ersten und zweiten Netzebene veranschaulicht worden.

Eine Verzerrung ist aber auch in Richtung der Fläche selbst zu erwarten. Auf eine solche muss schon aus der verhältnismässig grossen

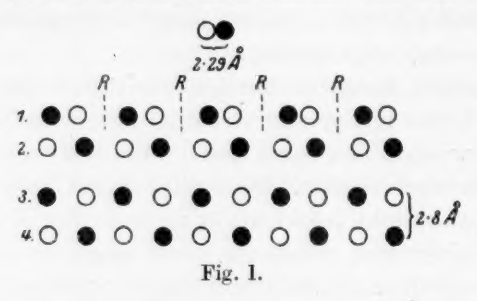


Fig. 1.

Differenz zwischen dem Ionenabstand im Kristallinnern und in einer Gasmolekel geschlossen werden. Der erste beträgt für Steinsalz etwa $2{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$ cm, während der zweite unabhängig von jeder Deformation, schon wegen des Fehlens von anderen Ionen, kleiner sein muss[1]). Unter Berücksichtigung der Deformation haben M. Born und W. Heisenberg[2]) den Ionenabstand in der Gasmolekel *NaCl* zu etwa $2{\cdot}29 \cdot 10^{-8}$ cm errechnet. Ein Zusammenrücken aller Ionen an der Würfelfläche verhindern schon die tieferen Ionennetzebenen. Es bleibt nur anzunehmen, dass sich kleine Risse (die Stellen *R* in der Figur) bilden, die sich auf die äussersten Netzebenen beschränken und die die Zusammengehörigkeit der Ionen zu Molekeln schon hier andeuten.

Um eine genaue Ausrechnung der uns hier interessierenden Abtrennungsarbeiten zu verwirklichen, müsste man alle diese Wirkungen berücksichtigen, was zur Zeit kaum streng durchzuführen wäre. Ich

[1]) A. Reis, Z. Physik 1, 294. 1920. [2]) M. Born und W. Heisenberg, Z. Physik 23, 407. 1924.

habe das Problem auf folgendem vereinfachtem Wege zu lösen versucht. Mit BIEMÜLLER nehme ich an, dass das Gitter an der Oberfläche als undeformiert betrachtet werden kann. Die Abtrennungsarbeiten berechne ich aber dann allein aus dem elektrostatischen Anteil und aus dem Anteil der Abstossung. Ich mache also noch die Voraussetzung, dass der Anteil der Abstossungsarbeit, welcher von der (Gitter- und) Ionendeformation herrührt, durch die Deformation der anderen Ionen, welche durch das Entfernen des betreffenden Ions entblösst werden, gerade kompensiert wird. Selbstverständlich trifft dies nur näherungsweise zu. Hier ist auch die Annahme mit einbezogen, dass sich Kationen und Anionen vollständig gleich betragen.

Die auf eine derartige Weise berechneten Abtrennungsarbeiten von Ionen in einigen typischen Lagen am $NaCl$-Kristall sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Lage des Ions	$\varphi_1 \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\varphi_2 \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\varphi \cdot \frac{\delta}{e^2}$	$\varphi' \cdot \frac{\delta}{e^2}$
0	3·487(6)	— 0·387(7)	3·100	1·868
1	3·355(9)	— 0·316(6)	3·039	1·746
2	3·175(8)	— 0·248(2)	2·928	1·524
3	2·682(7)	— 0·184(7)	2·498	1·251
4	3·127(3)	— 0·252(6)	2·875	1·418
5	2·369(7)	— 0·187(7)	2·182	1·034
6	1·743(8)	— 0·193(8)	1·550	0·709
7	2·949(6)	— 0·185(1)	2·765	1·198
8	0·360(3)	— 0·134(9)	0·225	0·709
9	0·937(8)	— 0·132(3)	0·806	0·545
10	0·591(2)	— 0·064(5)	0·527	0·266
11	0·131(7)	— 0·070(9)	0·061	0·709
12	0·180(2)	— 0·067(5)	0·113	0·650
13	0·493(1)	— 0·064(5)	0·429	0·536
14	2·131(7)	— 0·129(7)	2·002	— 0·328
15	2·180(2)	— 0·126(4)	2·054	— 0·224
16	2·026(8)	— 0·126(4)	1·900	— 0·062
17	2·360(3)	— 0·193(7)	2·167	0·000
18	2·104(4)	— 0·190(3)	1·914	0·380
19	1·515(2)	— 0·129(7)	1·386	∼ 0·381
20	2·321(3)	— 0·191(6)	2·130	∼ 0·981
21	< 0·305(9)	— 0·138(4)	< 0·168	∼ 0·593
22	> 0·408(8)	— 0·131(5)	> 0·277	∼ 0·702
23	< 3·072(3)	— 0·256(0)	< 2·816	< 1·300
24	< 1·689(4)	— 0·197(2)	< 1·492	< 0·593
25	> 1·792(3)	— 0·190(3)	> 1·602	> 0·813
26	< — 1·362(8)	— 0·201(6)	< — 1·564	—
27	> 7·122(4)	— 0·186(0)	> 6·936	∼ 2·981

φ: (0) > (1) > (2) > (4) > (7) > (3) > (5) > (17) > (20) > (15) > (14) > (18) > (16) > (6) > (19) > (9) > (10) > (13) > (8) > (12) > (11); (22) > (21); (25) > (24)

φ': (0′) > (1′) > (2′) > (4′) > (3′) > (7′) > (5′) > (20′) > (6′) = (8′) = (11′) > (12′) > (9′) > (13′) > (19′) ∼ (18′) > (10′) > (17′) > (16′) > (15′) > (14′).

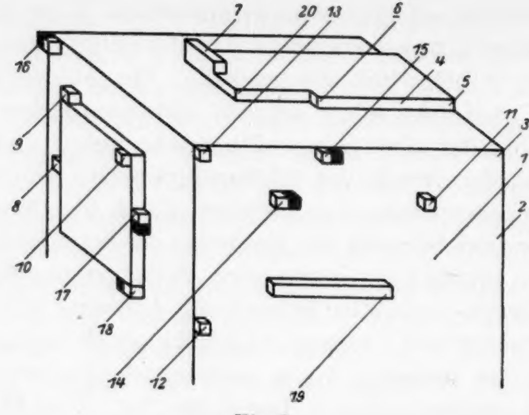


Fig. 2.

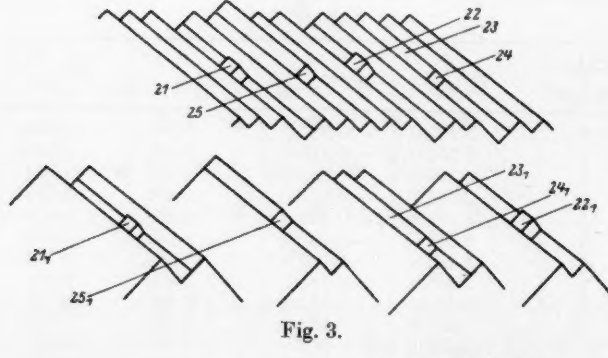


Fig. 3.

Fig. 4.

Die Zahlen in der ersten Spalte der Tabelle bedeuten die Lage des betreffenden Ions, welche aus den Fig. 2, 3 und 4 zu erkennen ist. Um die Lagen ersichtlicher zu machen, sind hier die Ionen als Würfel dargestellt.

φ_1 bedeutet den Anteil der Abtrennungsarbeit, der allein aus den elektrostatischen Kräften nach MADELUNG[1]) berechnet ist.

φ_2 ist entsprechend der Anteil der Abstossung. Hierbei werden nur diejenigen Ionen berücksichtigt, welche sich von dem betreffenden Ion in einem Abstand von $\frac{\delta}{2}$, $\frac{\delta}{2}\sqrt{2}$ und $\frac{\delta}{2}\sqrt{3}$ befinden (δ = Gitterkonstante), was für die hier erstrebte Genauigkeit vollkommen ausreicht. Nach BORN[2]) ist bei den Kristallen vom $NaCl$-Typus der Abstossungsanteil von der Gitterenergie, welcher einem einzelnen Ion zufällt, gleich

$$\frac{3{\cdot}487(6)\,e^2}{9\,\delta}.$$

Nach obigem setzen wir

$$\varphi_2 = -K\frac{r_0^9\cdot e^2}{\delta}\left(\frac{n_0}{r_0^9}+\frac{n_1}{r_1^9}+\frac{n_2}{r_2^9}\right) = -\frac{3{\cdot}487(6)\cdot e^2}{9\,\delta},$$

wo n_0, n_1 und n_2 die Anzahl der Ionen in den Entfernungen $r_0 = \frac{\delta}{2}$, $r_1 = \frac{\delta}{2}\sqrt{2}$ und $r_2 = \frac{\delta}{2}\sqrt{3}$ bedeuten und K eine Konstante ist. Da für ein Ion im Kristallinnern $n_0 = 6$, $n_1 = 12$ und $n_2 = 8$ ist, so erhält man für K den Wert 0·52952. Für ein Ion in beliebiger Lage wird demnach

---

[1]) E. MADELUNG, Physikal. Ztschr. **19**, 524. 1918. Die hier gegebenen Werte lassen sich allein aus dem Zahlenbeispiel auf S. 531 derselben Arbeit errechnen. Als Beispiel sei die Rechnung für die Würfelecke (Lage 3) wiedergegeben:

$^1/_2 \cdot 2{\cdot}767(0) = 1{\cdot}383(5)$	für die (halbe) Reihe durch das Ion,
$^1/_2 \cdot 0{\cdot}228(6) = 0{\cdot}114(3)$	für die Nachbarreihen (die halben Reihen von der einen
$^1/_4 \cdot 2{\cdot}767(0) = 0{\cdot}691(8)$	Seite + ein Viertel der Reihe durch das Ion),
$^1/_4 \cdot 0{\cdot}131(7) = 0{\cdot}032(9)$	für die Nachbarebenen (ein Viertel der Nachbarebenen
$^1/_2 \cdot 0{\cdot}228(6) = 0{\cdot}114(3)$	von der einen Seite + die halben Reihen von der einen
$^1/_8 \cdot 2{\cdot}767(0) = 0{\cdot}345(9)$	Seite + ein Achtel der Reihe durch das Ion).
$\varphi_1 \cdot \frac{\delta}{e^2} = 2{\cdot}682(7)$	

[2]) M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes, Berlin-Leipzig 1923, S. 746. Für die MADELUNGsche Konstante ist hier der von MADELUNG selbst errechnete Wert eingesetzt.

$$\varphi_2 = -\frac{e^2}{\delta} n_0 (5{\cdot}883 \cdot 10^{-2} + n_1\, 2{\cdot}6 \cdot 10^{-3} + n_2\, 4{\cdot}2 \cdot 10^{-4})$$

sein[1]).

φ ist die gesamte Abtrennungsarbeit: $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$. Die Werte sind in der vierten Spalte auf die dritte Dezimalstelle abgerundet.

Die mit 0 bezeichneten Werte beziehen sich auf ein Ion im Kristallinnern, weshalb die entsprechende Lage in den Figuren fehlt. Die mit 1 bis 20 einschliesslich bezeichneten Werte beziehen sich auf die Würfelfläche (100), von 21 bis 25 auf die Rhombendodekaederfläche (110) und die mit den beiden letzten Ziffern 26 und 27 bezeichneten Werte auf die Oktaederfläche (111). Die Zahlen in 21 bis 27 drücken nicht die gesuchten Werte aus, sondern sie beziehen sich auf die Lagen 21_1 bis 27_1 in den Figuren. Man ersieht ohne weiteres, in welcher Richtung die gesuchten Werte von den entsprechenden indizierten abweichen werden, was auch in der Tabelle durch Ungleichungszeichen kenntlich gemacht ist. Speziell für die Lagen 26 und 27 sei bemerkt, dass die zugehörenden φ_1-Werte für einen unendlich ausgedehnten Kristall $-\infty$ bzw. $+\infty$ sein müssen. Dies ersieht man aus der folgenden einfachen Überlegung: Fig. 5 soll einen Teil von einer unendlich ausgedehnten (111)-Fläche darstellen. Die Hälfte der Ionen von der äussersten Netzebene (die schwarzen) sind auf die aus der Figur zu ersehenden Weise entfernt worden. Dann wird φ_1 für das umringte Ion gleich $\frac{\varphi_1}{2}$ der Lage 0 oder, was dasselbe ist, gleich φ_1 der Lage 6 sein. Den Wert φ_1 für die Lage 26 erhalten wir nun, indem wir jetzt alle entfernten Ionen auf ihre Plätze zurückbringen und die dabei gegen die Abstossung durch das umringte Ion zu leistenden Arbeiten vom ersten Betrag abziehen. Ganz entsprechend erhalten wir den Wert φ_1 für die Lage 27, indem wir auch die übrigen (schwarzen) Ionen

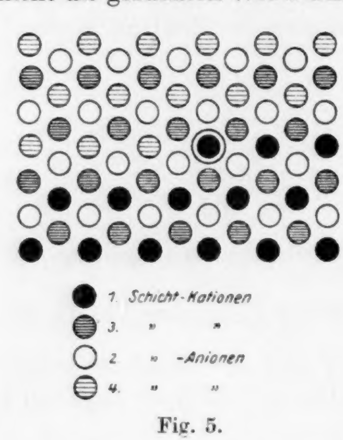


Fig. 5.

[1]) Für die Lage 3 wird beispielsweise $n_0 = 3$, $n_1 = 3$ und $n_2 = 1$ sein und daher $\varphi_2 \cdot \frac{\delta}{e^2} = -(3 \cdot 5{\cdot}883 \cdot 10^{-2} + 3 \cdot 2{\cdot}6 \cdot 10^{-3} + 4{\cdot}2 \cdot 10^{-4}) = -0{\cdot}1847$.

mit Ausnahme des umringten entfernen und die geleisteten Arbeiten durch die Abstossung durch dasselbe Ion jetzt zum ersten Betrag hinzuaddieren.

Ist unser Ionenkristall von seinem eigenen Dampf umgeben, so müssen wir der Tatsache Rechnung tragen, dass die Gasphase fast nur aus zweiionigen Molekeln besteht. Demnach müssen wir Trennungsarbeiten verwenden, die sich auf solche Molekeln beziehen. Es wäre vielleicht nicht uninteressant zu zeigen, dass man aus den Werten der Trennungsarbeiten für Ionenkomplexe, die aus beliebig vielen Ionen bestehen, zu dem gleichen Ergebnis gelangt, dass nämlich die Ionen fast nur als Komplexe, bestehend aus zwei entgegengesetzt geladenen Ionen, die Kristalloberfläche verlassen. Wie sich aus Tabelle 1 ergibt, bedürfen nur die allein stehenden Ionen über einer (100)- oder (110)-Fläche (die Lagen 8, 9, 10, 11, 12, 13, 21, 22 in den Figuren), wie auch die Ionen einer ausgebildeten (111)-Fläche (Lage 27) einer kleineren Abtrennungsarbeit. Diesen Lagen kommt aber keine weitere Bedeutung zu, denn sie können beim Wachstum nur dann auftreten, wenn die Gasphase aus einzelnen Ionen besteht, und beim Auflösen werden sie eben, soweit ihre Bildung zufällig zustande gekommen ist, schneller als alle anderen die Kristallfläche verlassen. Was schliesslich die Oktaederfläche betrifft, so ist ihr Zustandekommen nicht möglich (siehe weiter unten). Bei allen anderen Lagen erfordert das Austreten von einem Ionenpaar das Minimum an Arbeit. Zur Illustration seien die Werte für die Abtrennungsarbeiten gegeben (Tabelle 2), berechnet auf Grund der Annahme von unendlich harten Ionenkugeln (W. Kossel[1])), um ein bzw. zwei, drei, vier und sechs benachbarte Ionen aus einer ausgebildeten Würfelfläche (Lage 1) und aus dem Rand einer wachsenden (nicht zu kleinen) Würfelnetzebene (Lage 6) abzutrennen.

Dieses Resultat ist qualitativ richtig und die Reihenfolge der Werte würde durch eine genaue Rechnung, wie sie etwa Heisenberg[2]) für die unter viel einfacheren Verhältnissen geschehenden Umsetzungen in der Gasphase durchführte, nicht geändert werden.

Der gesonderten Stellung der Abtrennungsarbeiten der aus zwei Ionen bestehenden Molekeln ist in der Tabelle 1 durch die fünfte Spalte Rechnung getragen. In dieser sind die Abtrennungsarbeiten (φ') für je eine solche Molekel in der zugehörigen Lage eingetragen. Bei den

[1]) W. Kossel, Ann. Phys. **49**, 229. 1916. [2]) W. Heisenberg, Z. Physik **26**, 196. 1924.

Tabelle 2.

Lage	Anzahl der Ionen	Gegenseitige Lage der Ionen an der Oberfläche	Gegenseitige Lage der Ionen in der Gasphase	$\varphi_1 \cdot \frac{\delta}{e^2}$
1	1	○	○	3·356
1	2	○●	○●	**2·712**
1	3	○●○	○●○	4·068
1	4	○●○●	○●○●	4·090
1	4	○●○●	○● ●○	3·585
1	4	○● ●○	○● ●○	3·080
1	6	○●○ ●○●	○●○ ●○●	3·871
6	1	○	○	1·744
6	2	○●	○●	**1·488**
6	3	○●○	○●○	2·231
6	4	○●○●	○●○●	2·309
6	4	○●○●	○● ●○	1·804
6	6	○●○●○●	○●○ ●○●	2·331

Ausrechnungen ist aber für die potentielle Energie einer *NaCl*-Molekel der Wert $9{\cdot}68 \cdot 10^{-12}$ erg $= 2{\cdot}391 \frac{e^2}{\delta}$ (die Bildungsenergie der Molekeln aus den Ionen gleich 140 kcal pro Mol[1]) eingesetzt worden.

[1]) Vgl. M. Born und W. Heisenberg, Z. Physik **23**, 406. 1924. Ich möchte hier auf ein mir überraschend erscheinendes Ergebnis aufmerksam machen, welches man aus der Tabelle daselbst entnehmen kann, dass nämlich bei den heteropolaren Gasmolekeln die Deformationsenergie fast genau durch die Abstossung kompensiert wird. Bezeichnet man mit V_e die aus experimentellen Daten bestimmte Bildungsenergie der Molekeln aus den Ionen in kcal pro Mol, mit V_r dieselbe, berechnet unter Berücksichtigung der Deformation, mit V_b dieselbe, berechnet ohne Berücksichtigung der Deformation, und schliesslich mit V_k die nach Kossel zu berechnende $\left(V_k = V_b \frac{9}{8}\right)$, so erhält man folgende Tabelle. Man sieht, dass die Zahlen der 1., 2. und 4. Reihe sehr gut untereinander übereinstimmen. Freilich muss man aber, um V_k berechnen zu können, erst den Ionenabstand oder V_b ermitteln.

	NaF	*NaCl*	*NaBr*	*NaJ*	*KF*	*KCl*	*KBr*	*KJ*	*RbF*	*RbCl*	*RbBr*	*RbJ*	*CsF*	*CsCl*	*CsBr*	*CsJ*
V_e	165	138	133	121	149	123	118	108	123	118	112	103	135	109	102	94
V_r	161	139	133	126	140	124	120	113	122	119	115	110	129	115	110	105
V_b	147	121	114	105	126	108	103	96	110	103	99	93	113	99	94	89
V_k	165	136	128	118	142	123	116	108	124	116	111	104	127	111	106	100

Im folgenden werden wir die φ-Werte durch die eingeklammerten Ziffern der zugehörenden Lage bezeichnen; die φ'-Werte durch eingeklammerte Ziffern mit einem Strich versehen. Die Lagen selbst werden durch die blossen Ziffern bezeichnet sein.

Wie es sich zeigen wird, müssen wir beim Kristallwachstum die Bildung von Ionenstreifen und Ionenflächen — zweidimensionale Kristallkeime (VOLMER) — über die (100)-Fläche annehmen, die sich allmählich über die ganze Fläche ausbreiten. Es ist nun von Interesse zu wissen, ob oder bis wann es bei einem solchen Streifen oder Fläche leichter zur Abtrennung eines einzelnen Ionenpaars oder des ganzen Streifens bzw. Fläche kommen wird[2]). Aus dem hier vertretenen Standpunkt lässt sich prinzipiell leicht darauf antworten. Die Zahl der Ionen, aus denen ein Streifen über die Würfelfläche mindestens bestehen muss (wenn er sich in der Mitte derselben befindet), um ein Ionenpaar abtrennen zu können und nicht als ganzes selbst abgetrennt zu werden, ergibt sich zu

$$n \sim \frac{2 \cdot 1{\cdot}386 - 2{\cdot}391}{0{\cdot}061} \sim 7,$$

denn $1{\cdot}386 \frac{e^2}{\delta} = (19)$ ist die Abtrennungsarbeit eines Ions vom Streifenende, $2{\cdot}391 \frac{e^2}{\delta}$ entsprechend die Arbeit, welche man leisten muss, um eine heteropolare zweiionige Molekel in den einzelnen Ionen zu trennen, und $0{\cdot}061 \frac{e^2}{\delta} = (11)$ ist schliesslich die Abtrennungsarbeit eines alleinstehenden Ions über die Würfelfläche. Ganz entsprechend ergibt sich die Mindestzahl für die Ionen eines zweidimensionalen Keims über die Würfelfläche, bei welchem ein Ionenpaar abgetrennt werden kann, ohne den ganzen Keim mitzureissen, annähernd 17, 24 oder 29 je nachdem, ob das Paar aus einer Ecke, Kante oder aus der Mitte des Keims herausbefördert werden soll. Wie sich aus der folgenden Diskussion ergibt, sind diese Zahlen nur der Grössenordnung nach richtig und geben nur die unteren Grenzen an. Als obere Grenzen erhält man hingegen, indem man 1·941 an Stelle von 2·391 setzt, die Zahlen 14, 24, 31 und 36.

Es seien noch die Werte in der Tabelle 1 einer näheren Diskussion unterzogen. Diese Werte wurden auf Grund der Annahme

[2]) Eine Anlagerung oder Auflösung von ganzen „Gitterfetzen" wird auch von K. SPANGENBERG, Z. Kristallogr. **59**, 403. 1923/24, gelegentlich als möglich betrachtet.

ermittelt, dass der Deformationsanteil der Abtrennungsarbeit durch die Deformation, welche nach dem Entfernen der betreffenden Molekel (Ion) stattfindet, gerade kompensiert wird. Wie schon früher gesagt wurde, kann diese Annahme nur näherungsweise zutreffen. Auch in der Tabelle stossen wir auf Abweichungen, welche gerade in diesem Sinn zu deuten sind. Die gemachte Annahme muss nur für die Lage 6 genau zutreffen, da sich sowohl bei einer Anlagerung, wie auch bei einer Entfernung von Molekeln, nur diese Lage beliebig oft wiederholen lässt. Für Lagen, welchen eine grössere Abtrennungsarbeit als für 6 zukommt, wird die Deformation vor der Entfernung der Molekel durch die Deformation überkompensiert, welche nach der Entfernung stattfindet. Demnach müssen diese Abtrennungsarbeiten kleiner ausfallen als in der Tabelle. Beispielsweise ist ein Ion im Kristallinnern fast gar nicht deformiert (tatsächlich rechnen einige Autoren[1]) auch hier mit einer kleinen Deformation), aber nach seinem Entfernen werden dessen Nachbarn zweifellos eine beträchtliche Deformation erfahren müssen, welche unbedingt (0) bzw. (0′) verkleinern wird. Demgegenüber wird für Lagen, welchen eine kleinere Abtrennungsarbeit als für 6 zukommt, die Deformation vor der Abtrennung nicht kompensiert durch die nachher eintretende Deformation und die Abtrennungsarbeiten werden grösser sein als in der Tabelle. Am empfindlichsten werden dadurch die Werte der Abtrennungsarbeiten der Lagen 14, 15, 16 und 17 beeinflusst. Tatsächlich sind (14′), (15′) und (16′) in der Tabelle mit negativem Vorzeichen und (17′) Null. Dagegen ist es sicher, dass diese Werte, wenn auch klein, doch ein positives Vorzeichen haben müssen. Die obere Grenze dieser Werte können wir leicht erhalten, indem wir annehmen, dass die Ionen in diesen Lagen an der Oberfläche schon ebenso nah aneinander herankommen wie in der Gasmolekel. Darnach müssten sie um $0{\cdot}450 \frac{e^2}{\delta}$ vergrössert werden. Da die Abweichungen ihr Maximum einerseits bei diesen Lagen (14, 15, 16, 17) und andererseits bei der Lage 0 erreichen, und deren Minimum bei 6 liegt, so lässt sich erwarten, dass dadurch nur die Differenzen zwischen den Werten der Tabelle verkleinert werden, dass aber die Reihenfolge am wahrscheinlichsten überall unverändert bestehen bleibt.

3. Im folgenden werden wir aus den ermittelten Abtrennungsarbeiten einige Folgerungen über das Wachsen und Auflösen der Kristalle vom $NaCl$-Typus ziehen.

[1]) Vgl. K. Fajans, Z. Kristallogr. **61**, 38. 1924/25.

Für das Wachsen oder Auflösen im Vakuum haben natürlich nur die φ'-Werte einen Sinn. Bei den Betrachtungen sollen aber zugleich auch die φ-Werte mitberücksichtigt werden, um so mehr, da sie zu den gleichen Ergebnissen führen.

Würfelfläche. Ganz unabhängig davon, ob die Molekeln der Gasphase aus einzelnen Ionen oder aus je zwei polar verbundenen Ionen besteht, gehört die kleinste Abtrennungsarbeit einer alleinstehenden Molekel an [(11), (12), (13) bzw. (14'), (15'), (16')]. Darnach wird eine derartige Anlagerung ausserordentlich selten längere Zeit andauern. Die Trennungsarbeiten wachsen aber stark an, wenn sich an die ersten Ionen weitere Ionen dermassen anlagern, dass ein Ionenstreifen entsteht [(19) bzw. (19')], und sie wachsen um fast noch einmal bzw. zweimal soviel an, wenn sich der Streifen zu einer Fläche ausbildet [(20) bzw. (20')]. Das Kristallwachstum wird hier fast nur in dem Ausbreiten des einmal gebildeten zweidimensionalen Keims über die ganze Würfelfläche bestehen. Dies folgt unmittelbar aus den Ungleichungen:

$$(9) > (8) > (12) > (11);\quad (9) > (13)$$

bzw.

$$(18') > (17') > (16') > (15') > (14').$$

Aus den Ungleichungen

$$(4) > (7),\ (9) > (10)\ \text{bzw.}\ (4') > (7')$$

kann man weiter ersehen, dass andere Randanlagerungen am Keim bedeutend weniger wahrscheinlich sind.

Wie mit dem Wachsen die Abtrennungsarbeiten einem Maximum zustreben, das erst dann erreicht ist, wenn die äusserste Netzebene (der wachsende Keim) vollständig ausgebildet ist, kann man sehr gut aus einem Vergleich der Abtrennungsarbeiten der an der Kante einer Netzebene stehenden Ionen bzw. Molekeln ersehen. Wenn der Keim noch aus einem einzigen aber schon genügend langen Ionenstreifen besteht, so sind die entsprechenden Werte $\varphi \frac{\delta}{e^2}$ bzw. $\varphi' \frac{\delta}{e^2}$ gemäss der

Tabelle [(19) bzw. (19')] . . . . 1·386 bzw. 0·381.

Wächst der Ionenstreifen an der Seite einer Fläche,
so vergrössern sich diese Werte [(6) bzw. (6')] auf 1·550 bzw. 0·709,
an der Ecke der Fläche selbst [(20) bzw. (20')], auf 2·130 bzw. 0·981,
und erreicht die Fläche die Kante des Kristallwürfels
[(5) bzw. (5')], auf . . . . 2·182 bzw. 1·034.
Die höchsten Werte erhalten sie aber, wenn die
Fläche die Würfelecke erreicht hat [(3) bzw. (3')] 2·498 bzw. 1·251.

Das Wachstum über die Würfelfläche ergibt sich demnach etwa folgendermassen: Über die vollständig ausgebildete äusserste Netzebene bilden sich nur unter verhältnismässig selten lokal zustande kommenden Übersättigungen einzelne zweidimensionale Kristallkeime welche, nachdem sie eine genügende Grösse erlangt und dadurch die Gefahr überstanden haben, von neuem abgelöst zu werden, spontan bis zum vollständigen Überdecken der Kristallfläche weiterwachsen. Es ist aber nicht nur die Bildung der Keime mit dem Zustandekommen einer lokalen Übersättigung verbunden, sondern die Bildung einer jeden neuen Ionenreihe an der wachsenden Netzebene erfordert ebenfalls eine, wenn auch nicht so grosse, Übersättigung. Man ersieht auch, dass ein Keim sich am leichtesten an einer Würfelecke bilden wird, schwerer an einer Kante und am schwersten über der Flächenmitte. Andererseits ist jedoch zu bedenken, dass die Zahlen der Plätze solcher Anlagerungsmöglichkeiten in umgekehrter Folge abnehmen. Erreicht der Keim die Ränder des Kristallwürfels, so ist sein Wachstum vollzogen und er dient noch höchstens seinerseits als Unterlage für die Ausbreitung der sich über ihn neubildenden Keime[1]).

Beim Auflösen geschieht der Abbau in umgekehrter Folge. Bei einem vollständig ausgebildeten Würfel sind verhältnismässig am schwächsten die Ionen bzw. Ionenpaare an einer Würfelecke gebunden, dann folgen diese an einer Kante und zuletzt die in der Flächenmitte (3, 2 und 1). Es ist also zu erwarten, dass beim Auflösen die Netzebenen von den Rändern gegen die Flächenmitte aufgerollt werden.

Eine besondere Bedeutung kommt der Lage 6 zu. Ist die wachsende Netzebene hinreichend gross, so werden alle anderen hier in Betracht kommenden Anlagerungen (8, 9 bzw. 17, 18) verschwindend selten im Verhältnis zu dieser vorkommen. Wollen wir hier den Anlagerungsvorgang als eine Art Adsorption betrachten, so ist das Adsorptionspotential durch (6) bzw. (6′) gegeben und wird demnach weitgehend konstant sein. Dieser Wert (6) bzw. (6′) muss genau dem Ener-

[1]) Die hier gegebene Darstellung des Wachstums über die (100)-Fläche des *NaCl* deckt sich weitgehend mit der Darstellung bei H. Brandes, Z. physikal. Chem. **126**, 198. 1927, welche auf einer Theorie von Volmer über das Kristallwachstum fusst. Während aber Volmer und Brandes von der Hypothese ausgehen, dass das Wachstum stets durch eine vorangehende Bildung von „zweidimensionalen Kristallkeimen“ vonstatten geht, wird diese Besonderheit hier für die (100)-Fläche hergeleitet. Der Unterschied zwischen dem hier vertretenen Standpunkt und dem von Volmer und Brandes ist jedoch prinzipiell und tritt besonders klar hervor bei der Betrachtung des Wachstums über gewisse andere Flächen, z. B. (110).

giebetrag gleich sein, welcher jedem einzelnen Ion bzw. Molekel durchschnittlich zugeführt werden muss, um das Gitter unendlich zu verdünnen, d. h. die Sättigungskonzentration wird durch diesen Wert bedingt sein.

Letzteres lässt sich auch kinetisch leicht auslegen. Es sei ein Kristall gegeben, an dessen Oberfläche alle möglichen Lagen vorhanden sind. Fassen wir von diesen nur eine bestimmte Lage ins Auge, und es soll allein an dieser Stelle ein Ion (Ionenkomplex) sich anlagern oder wegsublimieren können. Beobachten wir nun die Lage eine sehr lange Zeit hindurch und bilden den Bruch aus der Zeit, während welcher ein Ion angelagert gewesen ist, und der ganzen Zeit, so wollen wir die Umgebung übersättigt, gesättigt oder untersättigt in bezug auf diese Lage nennen, wenn der Bruch grösser, gleich oder kleiner als $\frac{1}{2}$ ist[1]).

Ist nun die Umgebung eines vollständig ausgebildeten $NaCl$-Würfels in diesem Sinne in bezug auf die Ionen (Molekeln) in der Lage 6 auch nur sehr wenig untersättigt, so dass sie in bezug auf die Ionen in der Lage 20 noch übersättigt ist und daher auch in bezug auf solche in den Lagen 5, 3, 4 und 1, so genügt nur das Zustandekommen einer zufälligen lokalen Untersättigung irgendwo in der Nähe der Kristalloberfläche, um eine verhältnismässig geringe Zahl der fester gebundenen Ionen abzulösen und die Lage 6 zu realisieren, damit von da ab die Auflösung solange spontan fortdauert, bis die Umgebung auch bezüglich dieser Lage gesättigt ist, oder bis die ganze angebrochene Netzebene in Lösung gegangen ist. Trifft letzteres zu, so wird sich der Vorgang noch so oft wiederholen können, bis die Umgebung auch in bezug auf die Lage 6 gesättigt ist, oder bis der ganze Kristall in Lösung gegangen ist. Auf ähnliche Weise gelangt man zum Ergebnis, dass, im Fall die Umgebung bezüglich der Ionen (Molekeln) in der Lage 6 übersättigt ist, der Kristall wachsen muss. Das Gleichgewicht zwischen Kristall und Umgebung wird also erst dann erreicht sein, wenn die Ionen (Molekeln) in Lage 6 in Gleichgewicht mit der Umgebung sind. Der Grund dafür liegt offenbar darin, dass sich beim Lösen oder Wachstum allein diese Lage beliebig oft wiederholen lässt. Gegenüber allen denjenigen Ionen, deren Abtrennungsarbeit grösser ist als

[1]) Vgl. A. Einstein, Ann. Phys. 33, 1275. 1910.

die der sich in Lage 6 befindenden — solche sind die Ionen (Molekeln) in den Flächenmitten, Kanten und Ecken —, wird demnach die Gleichgewichtskonzentration übersättigt sein.

Rhombendodekaederfläche. Sollte eine vollständig ausgebildete Rhombendodekaederfläche vorliegen, so würden sich beim Wachstum nach den Ungleichungen

$$(22) > (21), \ (25) > (24) \ \text{bzw.} \ (25') > (24')$$

zuerst nur solche Ionenreihen bilden, die möglichst weit voneinander entfernt sind. Darnach kann von einer Bildung von zweidimensionalen Kristallkeimen über eine solche Fläche nicht die Rede sein[1]). Aus denselben Ungleichungen folgt aber auch, dass eine vollständig ausgebildete (110)-Fläche überhaupt nicht dem Zustande mit minimaler Energie entspricht. Eine derartige Fläche würde sich, einmal zustande

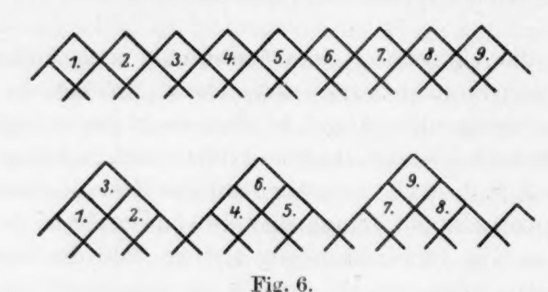


Fig. 6.

gekommen, weiter umlagern. Beispielsweise würde die Umänderung, bestehend in der Versetzung jeder dritten Ionenreihe (3., 6., 9., . . . in Fig. 6) in der Mitte über je zwei benachbarten unverändert gebliebenen Reihen (1. 2., 4. 5., . . .), mit einer beträchtlichen Energieabnahme begleitet sein[2]). Mit dieser Umänderung wird aber ein praktisch stabiler Zustand noch nicht erreicht sein. Der stabile Zustand wird theoretisch offenbar erst dann erreicht sein, wenn die (110)-Flächen auch als makroskopische Gebilde vollständig verschwinden und der Kristall nur noch von einem Minimum (6) an vollständig ausgebildeten Würfelflächen umgeben ist.

---

[1]) Derartige Kristallkeime spielen eine wesentliche Rolle in den Ausrechnungen von Brandes, l. c., mit denen er die Volmersche Theorie zu stützen sucht.

[2]) Etwas mehr als $\frac{2\sqrt{2}\,[(2)-(23)]\,e^2}{3\cdot\delta^3} = 137$ erg $= 3{\cdot}3\cdot 10^{-6}$ gcal pro cm^2 (110)-Fläche für *NaCl*.

In noch grösserem Masse instabil ist aber die

Oktaederfläche. Da (26) jedenfalls von einem sehr grossen negativen Betrag ist (vgl. auch das oben gesagte), so wird ein beträchtlicher Teil der Ionen einer vollständig ausgebildeten (111)-Fläche sogar spontan emitiert werden. Das Bestehen oder das Zustandekommen (wenigstens im Vakuum) einer ausgebildeten solchen Fläche ist demnach unmöglich.

Das bisher nur für drei der möglichen kristallographischen Flächen des *NaCl* dargelegte lässt sich beliebig über alle anderen Flächen erweitern. Wir werden uns hier mit dem Ergebnis begnügen: Die Kristalle des *NaCl* (im Vakuum) können nur von Würfelflächen umgeben sein. Jede Störung einer solchen Fläche führt zu Umänderungen, die zur Wiederherstellung der Würfelform führen.

Das, was man vom Wachstum der Kristalle vom *NaCl*-Typus weiss, stimmt gut mit dem oben dargelegten überein. Alle Alkalihaloide, welche im *NaCl*-Typus kristallisieren, geben normal nur Würfel ohne Kombinationen mit anderen Flächen. Dasselbe gilt auch für andere Salze, welche im gleichen Typus kristallisieren (z. B. *PbS*). Hierbei sei noch ganz besonders auf die experimentellen Ergebnisse hingewiesen, zu welchen F. Paneth und W. Thimann[1]) gelangt sind, als sie den Ionenaustausch an Kristalloberflächen mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren erforschten.

Die Flächen (110) und (111), erhalten z. B. durch Anschleifen, können nach dem bisher dargelegten nur als makroskopische Gebilde betrachtet werden, bestehend aus einer grossen Anzahl einzelner Würfelflächen, die domen- bzw. pyramidenartig gruppiert sind. Theoretisch wird der Gleichgewichtszustand, wie schon erwähnt, erst dann erreicht, wenn der Kristall von 6 (100)-Flächen begrenzt ist. Praktisch ist er aber schon erreicht, wenn, wie nicht schwer gezeigt werden kann, die Länge der kleinsten Kante der einzelnen (100)-Flächen grössenordnungsmässig hundert Ionenabstände beträgt[2]). Will man die

[1]) F. Paneth und W. Thimann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1218. 1924.

[2]) Es seien hier die Beziehungen ohne Herleitung angegeben, welche für das Sättigungskonzentrationsverhältnis gelten müssen, nämlich

$$\frac{C_a}{C_\infty} = e^{\frac{2 \cdot N \cdot \Delta\varphi}{a^2 \cdot R \cdot T}}$$

für die (110)-Fläche und

$$\frac{C_a}{C_\infty} - e^{\frac{2 \cdot N \cdot 3 \cdot \Delta\varphi}{a^2 \cdot R \cdot T}}$$

Wachstumsgeschwindigkeit der (100)-Fläche (nahe am Gleichgewichtszustand) mit diesen der (110)- und (111)-Fläche (geschliffen) vergleichen, so muss sie viel kleiner als diese ausfallen, denn die Wachstumsgeschwindigkeit von (100) ist dann aus der Wahrscheinlichkeit der Anlagerung 11 zu errechnen, die Wachstumsgeschwindigkeit von (110) aus der Anlagerung 12 und die Wachstumsgeschwindigkeit von (111) aus der Anlagerung 13. Für die Auflösungsgeschwindigkeiten kommen hingegen Abtrennungen 1, 2 und 3 in Betracht.

Es mögen am Schluss noch die möglichen Abweichungen zusammengestellt sein, welche zu erwarten sind, wenn der Kristall von andersartigen Molekeln (Lösungsmittel, Lösungsgenossen) umgeben ist. Geht der Kristall in vollständig dissoziiertem Zustande in Lösung, so kommen selbstverständlich nur die φ-Werte in Betracht, welche aber alle wesentlich verkleinert (letzteres kann man bekanntlich als eine Folge der grösseren Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auffassen) und noch enger aneinander gruppiert sein werden, während sie jedoch auch hier im grossen und ganzen dieselbe Reihenfolge beibehalten. Die φ-Werte werden auch durch eine grössere Lösungskonzentration heruntergesetzt (am stärksten wird sich dieser Einfluss auswirken, wenn der Kristall von seiner Schmelze umgeben ist), wegen der Einwirkung der gelösten Ionen aufeinander, wodurch eine gitterähnliche Anordnung der Ionen auch im Lösungsmittel zu erwarten ist[1]). Die grössten Abweichungen werden aber eintreten, wenn die Molekeln des Lösungsmittels oder der Lösungsgenossen nur an bestimmten kristallographischen Flächen stark adsorbiert werden. Hier kann die Reihenfolge oft durchbrochen sein. VALETON[2]) erklärt auf diese Weise das Auskristallisieren des $NaCl$ in Oktaedern aus einer Lösung, welche $CO(NH_2)_2$ enthält; das an den (111)-Flächen adsorbierte $CO(NH_2)_2$ soll deren Wachstum hindern. Bei dieser Erklärung bleibt nun aber die Frage offen, ob das $CO(NH_2)_2$ die vollständig ausgebauten

---

für die (111)-Fläche. Mit C_a ist hier die Sättigungskonzentration einer (110)- oder (111)-Fläche bezeichnet, in welcher die Länge der Kante (der kürzigsten bei der Rhombendodekaederfläche) der einzelnen Domen- oder Pyramideu-(100)-Flächen a Ionenabstände beträgt. N ist die LOSCHMIDTsche Zahl, R die Gaskonstante und T die abs. Temperatur. Nach M. BORN und O. STERN (Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 919. 1919) ist für $\Delta\varphi$ der Wert $\frac{0{\cdot}095\cdot e^2}{\delta}$ einzusetzen.

[1]) Vgl. P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physikal. Ztschr. **24**, 185, 334. 1923. **25**, 97. 1924. **26**, 93. 1925. [2]) J. J. P. VALETON, Physikal. Ztschr. **21**, 608. 1920.

(111)-Flächen genügend stabilisieren kann oder ob auch hier nur ein makroskopisches Gebilde vorliegt, indem die Oktaederflächen in Wirklichkeit aus einer grossen Anzahl sehr kleiner Würfelpyramiden bestehen, die durch an den Pyramidenspitzen anhaftenden $CO(NH_2)_2$-Molekeln stabilisiert sind.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit ist auf folgende zwei Annahmen aufgebaut: erstens, dass die Oberfläche des Kristalls nur unwesentlich vom Bau im Kristallinnern abweicht, d. h., dass die Molekeln (Atome, Ionen) an der Oberfläche an bestimmten Ruhelagen gebunden sind, die weitgehend dem Gitter entsprechen, und zweitens, dass die Molekeln an der Oberfläche diejenigen Lagen einnehmen, welchen ein Energieminimum zukommt. Um also das Wachstum bzw. Auflösen eines Kristalls herleiten zu können, muss man über die Werte der Abtrennungsarbeit orientiert sein (das ist die Arbeit, welcher es bedarf, um eine Molekel von ihrem Platz an der Oberfläche bis ins Unendliche zu entfernen), welche den verschiedenen Lagen an der Oberfläche zukommt.

Dies wird einfachheitshalber an den Kristallen vom *NaCl*-Typus erprobt. Einige charakteristische Abtrennungsarbeiten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Ziffern, welche die Lagen der Ionen angeben, die aus den Fig. 2, 3 und 4 zu ersehen sind. Die zweite Spalte enthält den elektrostatischen Anteil der Abtrennungsarbeiten (φ_1), die dritte den der Bornschen Abstossung (φ_2), die vierte gibt die Summe beider an ($\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$). In die fünfte Spalte sind schliesslich die Abtrennungsarbeiten für zweiionige Molekeln eingetragen, denn es wird gezeigt (vgl. Tabelle 2), dass das Minimum der Abtrennungsarbeiten von Ionenkomplexen, bestehend aus beliebig vielen Ionen, gerade den aus zwei Ionen bestehenden zufällt. Die Ausrechnungen der Abtrennungsarbeiten werden demnach so geführt, als wenn der Anteil der (Gitter- und Ionen-)Deformation durch die Deformierung der anderen Ionen, welche durch das Entfernen des betreffenden Ions entblösst werden, gerade kompensiert wird. Dies trifft aber (mit Ausnahme für die Lage 6, bei welcher diese Annahme streng erfüllt sein muss) nur näherungsweise zu.

Aus den Werten für die Abtrennungsarbeiten wird geschlossen, dass für Kristalle vom *NaCl*-Typus nur die Flächen (100) stabil sind; die Flächen (110) und (111) sind (im Vakuum) nur als makroskopische

Gebilde denkbar, d. h., dass sie in Wirklichkeit aus einer grossen Menge von Würfelflächen bestehen, welche domen- bzw. pyramidenartig gruppiert sind.

Beim Wachstum lagern sich am leichtesten Molekeln (Ionen) an einer Würfelecke, dann an einer Kante und am schwersten an der Flächenmitte an. Bei der Würfelfläche (nicht aber bei einer eventuell zustande gekommenen Rhombendodekaeder- oder Oktaederfläche) bilden sich beim Wachstum „zweidimensionale Kristallkeime". Die Auflösung geschieht in umgekehrter Folge. Damit werden auch die Wachstums- bzw. Auflösungsgeschwindigkeiten der Flächen (100), (110) und (111) in Zusammenhang gebracht.

Über die Einwirkung von mässig konzentrierter Salpetersäure auf Cellulose.

(Röntgenspektroskopische Beobachtungen.)

Von

K. R. Andress.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 28.)

Bei der Quellung von Cellulose in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·42 erhält man eine Additionsverbindung von der ungefähren Zusammensetzung $(2\,C_6H_{10}O_5\,.\,HNO_3)_n$. Dieselbe hat ein von der nativen Cellulose verschiedenes Röntgendiagramm. Der Vergleich beider Diagramme, welche gewisse gemeinsame Züge zeigen, lehrt, dass beim Eintritt der Salpetersäure in das Gitter der Cellulose eine Gittererweiterung nach einer kristallographischen Richtung eintritt.

Von E. Knecht[1]) wurde beobachtet, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·415 auf Cellulose eine starke Quellung der Faser eintritt, welche begleitet ist von einer Aufnahme von HNO_3 im stöchiometrischen Verhältnis $2\,C_6H_{10}O_5 \cdot 2\,HNO_3$. Durch Wasser konnte die Verbindung leicht in ihre Komponenten Cellulose und Salpetersäure gespalten werden im Gegensatz zu den Salpetersäureestern der Cellulose, den Cellulosenitraten. Bemerkenswert erschien, dass die aus der Additionsverbindung regenerierte Cellulose eine erhöhte Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe zeigte und als lufttrockenes Produkt einen grösseren Wassergehalt aufwies als die native Faser, alles Eigenschaften, wie sie auch der durch Mercerisation mit Alkalilaugen gewonnenen „Hydratcellulose“ zukommen.

J. R. Katz und K. Hess[2]) bestätigten später im wesentlichen den Befund Knechts und zeigten auf röntgenspektroskopischem Wege, dass die aus der Additionsverbindung durch Wasser regenerierte Cellulose tatsächlich Hydratcellulose ist, denn ihr Röntgendiagramm ist dem der auf üblichem Wege mercerisierten Faser identisch. Sie zeigten weiterhin, dass es eine untere Wirkungsgrenze der Salpersäurekonzentration für den röntgenographischen Mercerisiereffekt gibt, der ungefähr bei 61% ($s = 1{\cdot}380$) liegt. Eine ähnliche Grenze bei etwa der-

[1]) E. Knecht, Ber. **37**, 551. 1904. [2]) I. R. Katz und K. Hess, Z. physikal. Chem. **122**, 126. 1926.

selben Konzentration besteht für die Verquellung und Mercerisation der ausgewaschenen Fasern.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Röntgendiagramm der in der Einleitung erwähnten Additionsverbindung der Cellulose mit Salpetersäure und dessen Zusammenhang mit dem Diagramm der nativen Cellulose.

Nach Knecht erhält man die in Frage stehende Verbindung, wenn man in folgender Weise verfährt: Cellulose wird in Salpetersäure ($s = 1{\cdot}415$, 68·6%) quellen lassen und die von der überschüssigen Säure durch Abpressen befreite Faser lässt man mehrere Tage im Exsiccator über gebranntem Kalk stehen. Man erhält danach eine Verbindung von der annähernden Zusammensetzung. $2\,C_6H_{10}O_5 \cdot 2\,HNO_3$ entsprechend 28·0% HNO_3. Ramiefaser, welche in der angegebenen Weise behandelt worden war, enthielt nach zweitägigem Stehen über gebranntem Kalk 26·5% HNO_3. Eine andere Probe, die 4 Tage im Exsiccator gestanden hatte, enthielt nur 19·5% HNO_3. Es zeigte sich also, dass das von Knecht beschriebene Produkt eine erhebliche Salpetersäuretension besitzt. Je nach dem stetigen oder unstetigen Verlauf der Salpetersäuretension in Abhängigkeit von der gebundenen Säuremenge war die Frage zu entscheiden, ob von Adsorption oder chemischer Bindung gesprochen werden konnte. Es wurden deshalb zwei verschiedene Proben der „Knecht-Verbindung" im Hochvakuum bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Mit Wasser versetzt gaben diese Produkte noch Säure ab, die im Hochvakuum nicht zu entfernen war. Es wurden 17·7% und 18·2% HNO_3 gefunden, während der Zusammensetzung $2\,C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$ 16·28% HNO_3 entsprochen hätten.

Die röntgenographische Untersuchung ergab nun, dass die Produkte von der ungefähren Zusammensetzung $2\,C_6H_{10}O_5 . 2\,HNO_3$ und $2\,C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$ beide das gleiche Röntgendiagramm zeigen, und zwar nicht nur der Lage, sondern auch der Intensität der Punkte nach, welches von dem der nativen Cellulose verschieden ist. (Auf die Tatsache, dass die Verbindung nach Knecht ein von der nativen Cellulose verschiedenes Diagramm gibt, haben schon Katz und Hess loc. cit. aufmerksam gemacht.)

Beachtet man die erwähnten Tatsachen, so wird es wahrscheinlich, dass nur der Verbindung $2\,C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$ reale Bedeutung zukommt, während die „Verbindung nach Knecht" sich als Adsorption von HNO_3 an $2\,C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$ darstellt.

Das Diagramm der nativen Cellulose.

Da irgendein Zusammenhang des in Frage stehenden Diagramms mit dem Diagramm der Zellulose zu vermuten ist, sei an dieser Stelle auf das bekannte Diagramm der nativen Cellulose zurückgegriffen, weil die erhaltenen Resultate erst durch den Vergleich beider Diagramme ins rechte Licht gerückt werden.

Das Diagramm der nativen Cellulose wurde zuerst von M. POLANYI im Jahre 1921 indiziert[1]). Die von ihm gegebene rhombische Formulierung, der sich auch R. O. HERZOG[2]) anschloss, hat neben dem Vorteil der Einfachheit und guten Wiedergabe der meisten Punkte, den Nachteil, dass die beiden starken Äquatorpunkte A_1^0 und A_2^0 nicht in die angegebene quadratische Form hineinpassen. In letzter Zeit neigt man mehr dazu, die schon früh erkannte Möglichkeit der monoklinen Indizierung als richtig anzunehmen, weil nur auf diese Weise die beiden fraglichen Äquatorpunkte zu deuten sind[3]).

Messungen an eigenen Diagrammen, die in guter Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten[2])[4]) stehen, führten zur monoklinen Indizierung der nativen Cellulose, die dem gesamten Beobachtungsmaterial gerecht wird. Die äussersten sehr schwachen hochindizierten Interferenzen sind wegen ihrer Vieldeutigkeit weggelassen (Tab. 1). Das Diagramm wurde mit nickelfiltrierter *Cu*-Strahlung gewonnen. Zur Abstandsmessung wurde ein Vergleichsdiagramm von Cellulosefasern hergestellt, welche mit Aluminiumpulver eingestäubt waren. Man kann dann aus dem Durchmesser des 111-Kreises des Aluminiums den Abstand Platte—Präparat genau vermessen.

Die quadratische Form lautet:

$$\frac{4\sin^2\vartheta}{\lambda^2} = 0{\cdot}0149_6\, h^2 + 0{\cdot}0094_5\, k^2 + 0{\cdot}0164_7\, l^2 - 0{\cdot}0032_8\, h \cdot l$$

und entspricht den Massen des Elementarkörpers:

$$a = 8{\cdot}35\,\text{Å}; \quad c = 7{\cdot}96\,\text{Å}; \quad b = 10{\cdot}28\,\text{Å}; \quad \beta = 78^\circ.$$

Als Volumen der Elementarzelle ergibt sich:

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta = 668\,A^3.$$

$$D = \frac{n \cdot m \cdot 1{\cdot}65 \cdot 10^{-24}}{V} = \frac{4 \cdot 162 \cdot 1{\cdot}65 \cdot 10^{-24}}{668 \cdot 10^{-24}} = 1{\cdot}60.$$

Bestimmt wurde die Dichte aus dem Auftrieb in Wasser zu 1·59.

[1]) M. POLANYI, Naturwiss. **9**, 228. 1921. R. O. HERZOG und W. JANKE, Z. angew. Chem. **34**, 385. 1921. [2]) R. O. HERZOG, Svensk. Pappers Tidning 1927. J. physic. Chem. **30**, 457. 1926. [3]) KURT H. MEYER und H. MARK, Ber. **61**, 593. 1928. [4]) ST. v. NÁRAY-SZABÓ und G. v. SUSICH, Z. physikal. Chem. **134**, 264. 1928.

Tabelle 1. Interferenzen der nativen Cellulose. Abstand, Platte — Präparat 49·9 mm.

Punkt	Intensität	Abstand in Millimetern	ϑ	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$ gef.	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$ ber.	Indices
A_1^0	st.	26·6 ± 0·1	7° 27′	0·0284	0·0281	101
A_2^0	m.st.	29·6 ± 0·1	8 15	0·0348	0·0347	$10\bar{1}$
A_3^0	s.st.	42·0 ± 0·2	11 24	0·0660	0·0659	002
A_4^0 [1]	s.schw.	60·5 ± 0·2	22 7	0·240	0·240	400
A_5^0	schw.	63·6 ± 0·2	23 16	0·264	0·264	004
A_1^{I}	s.schw.	25·0 ± 0·2	7 2	0·0254	0·0259	011
A_2^{I}	schw.	68·2 ± 0·5	17 20	0·149	{0·148 0·144}	$\underline{21\bar{2}}$ 310
A_1^{II}	s schw.	31·2 ± 0·2	8 40	0·0384	0·0378	020
A_2^{II}	m.st.	37·5 ± 0·1	10 18	0·0540	0·0543	021
A_3^{II}	schw.	55·6 ± 0·5	14 34	0·106	0·107	$\underline{221}$
A_4^{II}	schw.	60·6 ± 0·5	15 38	0·122	{0·121 0·125}	$\underline{22\bar{1}}$ 122
A_1^{III}	schw.	53·3 ± 0·2	14 4	0·100	{0·101 0·100}	031 $\underline{130}$
A_2^{III}	schw.	58·8 ± 0·7	15 14	0·116	{0·113 0·120}	131 $13\bar{1}$
A_3^{III}	m.	67·6 ± 0·3	17 4	0·145	{0·145 0·151}	$\underline{230}$ 032
A_4^{III}	s.schw.	91·5 ± 1	21 15	0·222	{0·220 0·224}	330 $23\bar{2}$
A_1^{IV}	st.	{schiefe Aufnahme}	17 24	0·151	0·151	040
A_2^{IV}	schw.	79·5 ± 0·5	19 16	0·184	{0·186 0·179}	141 $14\bar{1}$
A_3^{IV}	m.schw.	88·8 ± 0·4	20 50	0·213	{0·211 0·217}	240 042

Das Röntgendiagramm der Verbindung $2\, C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$[2]).

Die Auswertung des Diagrammes der Additionsverbindung wird interessante Einblicke in die Struktur der Cellulose gestatten. Es hat sich nämlich gezeigt, dass dieses Diagramm in enger genetischer

1) A_4^0 und A_5^0 sind auf zylindrischem Film mit $r = 39{\cdot}1_5$ mm vermessen.

2) Bei der schwierigen Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung derartiger Verbindungen soll es vorläufig dahingestellt bleiben, ob die angegebene

Beziehung zu dem Diagramm der nativen Cellulose steht. Es ist der erste bekannte Fall, wo es gelingt, eine topochemische Reaktion gewissermassen an den Änderungen im Röntgendiagramm zu verfolgen. Dies ist offenbar dem Umstand zu danken, dass es sich hier nur um einen milden chemischen Eingriff handelt, durch den der Gitterbau wenig geändert wird, im Gegensatz zu solchen Reaktionen der Cellulose, wie z. B. der Nitrierung, wo wegen der Besetzung aller Hydroxylgruppen eine vollkommen neue, uns noch unbekannte Ordnung der Gitterelemente nötig wird.

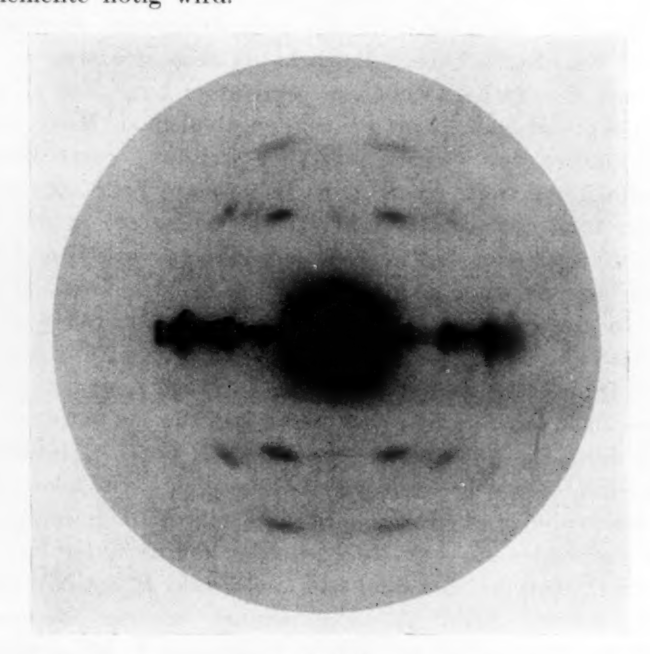


Fig. 1.

Die vorliegende Untersuchung ist nur bis zur Aufstellung des wahrscheinlichen Elementarkörpers durchgeführt. In einer zweiten Mitteilung soll auf weitere Struktureinzelheiten eingegangen werden.

Darstellung der röntgenographisch untersuchten Präparate.

Diagramm a. Ein Faserbündel (Ramie) von 0·4 mm Dicke wurde unter schwacher Spannung 30 Minuten in Salpetersäure ($s = 1{\cdot}420$) quellen lassen, von der

---

Formel oder diejenige mit hydratisierter Salpetersäure die richtige ist. Um Missverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, dass die Formel lediglich das Molverhältnis zwischen Cellulose und Salpetersäure darstellen soll.

überschüssigen Säure durch Abpressen befreit und im Exsiccator 12 Stunden über Natronkalk getrocknet. Das gut parallele Bündel wurde in ein dünnwandiges Glasröhrchen (0·01 mm Wandstärke) eingebracht und durch Paraffin luftdicht verschlossen. Die Durchleuchtung geschah mit nickelfiltrierter *Cu*-Strahlung.

Diagramm b[1]. Das Glasröhrchen wurde geöffnet und dem vollen Hochvakuum 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur ausgesetzt, so dass wirklich die Verbindung $2C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$ vorlag, wie sich aus einem Kontrollversuch mit grösseren Mengen ergab.

Diagramm b[2]. Schiefe Aufnahme von b[1].

Diagramm c. Auswaschen des Präparats nach b mit Wasser und Trocknen.

In Tabelle 2 und Fig. 1 ist das neue Diagramm wiedergegeben. Schon bei der oberflächlichen Betrachtung zeigt sich, dass es gewisse Punkte mit der nativen Cellulose gemeinsam hat. Vor seiner Diskussion soll grundsätzlich erwogen werden, ob nicht ein Mischdiagramm vorliegt, welches von mehreren Stoffen herrührt. Seine Diskussion hätte dann kaum noch einen Sinn. In unserem Falle wäre es denkbar, wenn auch durchaus unwahrscheinlich, dass wir es mit den gemischten Diagrammen von nativer Cellulose, mercerisierter Cellulose, Nitrocellulose und einer neuen Verbindung zu tun hätten. Wäre dies der Fall, so müssten von den in Frage kommenden Stoffen die stärksten Punkte auftreten. Die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens würde von ihrer Intensität und der Menge des in Frage kommenden Stoffes abhängen. Das Vorhandensein von merklichen Mengen nativer Cellulose lässt sich durch die Abwesenheit von Punkt A_1^0[1]) und A_2^{II} ausschliessen. Die Abwesenheit von mercerisierter Cellulose geht vor allem aus dem Fehlen der beiden starken Äquatorpunkte[2]) ihres Diagrammes hervor. Für das Vorhandensein von Nitrozellulose könnte unter Umständen der Punkt C_1^0 sprechen, der dann mit dem Punkt B_1^0 der Nitrocellulose identisch wäre[3]). Sein Ablenkungswinkel bei der Nitrocellulose beträgt 6° 10′, während er bei unserm Diagramm 5° 36′ aufweist. Die Differenz liegt über der Fehlergrenze. Das Fehlen der Punkte B_1^1 und des Bogens B_0^{VIII}, der zwischen der zweiten und dritten Schichtlinie unseres Diagrammes angedeutet sein müsste, erweist ausserdem die Abwesenheit merklicher Mengen kristallisierter Nitrocellulose.

Die Analyse ergab für die zwei Tage im Exsiccator getrocknete „Verbindung nach Knecht“ nach dem Auswaschen mit Wasser trotz-

[1]) A_1^0 tritt bei manchen Diagrammen ganz schwach auf, wenn man bei der Herstellung des Präparats nicht lange genug quellen lässt, und ist auf nicht umgewandelte Cellulose zurückzuführen. [2]) Kurt H. Meyer u. H. Mark loc. cit. [3]) St. v. Náray-Szabó und G. v. Susich, Z. physikal. Chem. **134**, 264. 1928.

Tabelle 2. **Interferenzen der Verbindung $2\,C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$. Abstand, Platte — Präparat 50·5 mm ± 0·1 mm.**

Punkt	Intensität	Abstand in Millimetern	ϑ	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$ gef.	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$ ber.	Indices	
C_1^0	m.st.	20·0 ± 0·1	5° 36′	0·0161	0·0165	001	
C_2^0	s.st.	30·1 ± 0·1	8 18	0·0352	0·0349	$10\bar{1}$	
C_3^0	schw.	33·7 ± 0·3	9 13	0·0433	0·0427 0·0420	201 200	
C_4^0	s.st.	42·5 ± 0·2	11 24	0·0659	0·0659	002	
C_5^0	schw.	45·2 ± 0·3	12 4	0·0738	0·0743	$20\bar{1}$	
C_6^0	m.	49·5 ± 0·3	13 3	0·0852	0·0872	301	
C_1^{I}	s.schw.	46·3 ± 0·4	12 19	0·0768	0·0775	012	
C_2^{I}	schw.	67·0 ± 0·4	16 46	0·140	0·149 0·144 0·144	$21\bar{2}$ 311 113	
C_1^{II}	s.schw.	31·5 ± 0·2	8 39	0·0382	0·0378	020	
C_2^{II}	m.	35·8 ± 0·2	9 46	0·0486	0·0483	120	
C_3^{II}	s.schw.	40·0 ± 0·5	10 47	0·0590	0·0569	121	
C_4^{II}	schw.	45·0 ± 0·2	12 0	0·0734	0·0727	$12\bar{1}$	
C_5^{II}	schw.	55·0 ± 0·4	14 24	0·104	0·104	022	
C_1^{III}	schw.	52·0 ± 0·4	13 37	0·0938	0·0955	130	Bogen
C_2^{III}	m.	54·0 ± 0·3	14 4	0·100	0·101	031	
C_3^{III}	s.schw.	60·6 ± 0·5	15 29	0·120	0·120	$13\bar{1}$	
C_4^{III}	schw.	70·6 ± 0·5	17 29	0·152	0·151	032	
C_1^{IV}	st.	—	17 24·5	0·151	0·151	040	schiefe Aufnahme
C_2^{IV}	m.	—	18 0	0·160	0·162	140	schiefe Aufnahme
C_3^{IV}	schw.	—	19 21	0·185	0·186	$14\bar{1}$	

dem einen Stickstoffgehalt von 1·3 %, der jedoch, da er auf das Röntgendiagramm ohne Einfluss ist, vernachlässigt werden kann (Katz und Hess loc. cit.).

Das Diagramm der Additionsverbindung, dessen einheitlicher Charakter durch die vorstehenden Überlegungen erwiesen ist, wenn wir nicht die Annahme machen wollen, dass ihm mehr als eine Substanz mit unbekanntem Gitterbau zugrunde liegt, hat folgende Merkmale mit dem Diagramm der nativen Cellulose gemeinsam.

1. Die Idenditätsperiode in der Faserachse ist in beiden Fällen 10·28 Å.

Tabelle 3.

Native Cellulose		Index	Additionsverbindung	
Punkt	Intensität		Punkt	Intensität
A_2^0	m.st.	$10\bar{1}$	C_2^0	s.st.
A_3^0	s.st.	002	C_4^0	s.st.
A_2^{I}	schw.	$21\bar{2}$	C_2^{I}	schw.
A_1^{II}	s.schw.	020	C_1^{II}	schw.
A_1^{III}	schw.	{031, 130}	C_2^{III}	m.
A_2^{III}	schw.	$13\bar{1}$	C_3^{III}	s.schw.
A_3^{III}	m.	{230, 032}	C_4^{III}	schw.
A_1^{IV}	st.	040	C_1^{IV}	st.

2. Es fallen innerhalb der Fehlergrenze folgende Punkte beider Diagramme zusammen (Tabelle 3).

Die richtige Indizierung von Faserdiagrammen macht bekanntlich meist erhebliche Schwierigkeiten, da zur eindeutigen Vermessung des gesuchten Elementarkörpers Drehdiagramme nach anderen kristallographischen Richtungen als der Faserachse nicht beigebracht werden können, und weil man die den Reflexen zukommenden Kristallstellungen nicht kennt. Immerhin lassen sich durch Aufstellung gut passender „quadratischer Formen", mittels deren man alle Punkte des Diagrammes wiedergeben kann, die richtigen Masse des Elementarkörpers mit grosser Wahrscheinlichkeit feststellen.

Wie der Vergleich beider Diagramme lehrt, kommen nur diejenigen Punkte gemeinsam vor, die mit $0\,k\,1$ und $1\,k\,\bar{1}$ bzw. $2\,k\,\bar{2}$ bei der Cellulose indiziert sind. Bei dem Versuch, eine passende quadratische Form für das neue Diagramm zu finden, hat es sich gezeigt, dass dies nur möglich ist, wenn man den gemeinsamen Punkten dieselbe Indizierung gibt wie bei der Cellulose. Dem Gitter der Additionsverbindung muss daher ebenfalls monokline Symmetrie zukommen. Die Konstanz von (0 0 1) besagt nun, dass bei dem Eindringen der Salpetersäure in das Gitter der nativen Cellulose der Abstand der Cellobiosefäden von 7·8 Å in der Richtung der c-Achse erhalten bleibt[1]. Die Konstanz von $1\,0\,\bar{1}$ erfordert weiterhin die unveränderte Länge

[1]) Siehe K. H. Meyer und H. Mark, Ber. 1928, S. 597, Fig. 5.

einer zweiten wichtigen Richtung im Elementarkörper des veränderten Gitters. Es ist dies der Netzebenenabstand, der der kurzen Diagonalen des Elementarkörperquerschnitts senkrecht zur Faserachse entspricht. (Fig. 2.) Zur endgültigen Feststellung der Masse der Grundzelle fehlt nun noch die Länge der a-Achse bzw. der langen Diagonale des Elementarkörperquerschnittes. Da die Schichtlinie zweiter Art[1]) mit den Punkten C_2^{II} C_1^{III} C_2^{IV} näher an der Mittellinie liegt als (1 0 0) bei der Cellulose, muss die a-Achse grösser geworden sein.

In Tabelle 2 ist eine quadratische Form gegeben, wo die erwähnte Schichtlinie zweiter Art als $1\,k\,0$ zugehörig gewählt ist. Die Wiedergabe der gefundenen Werte ist bis auf den sehr schwachen Punkt C_3^{II} recht gut.

Die quadratische Form lautet:

$$\frac{4\sin^2\vartheta}{\lambda^2} = 0{\cdot}0105\,h^2 + 0{\cdot}0095\,k^2 + 0{\cdot}0164_7\,l^2 - 0{\cdot}0079\,h\cdot l$$

und entspricht den Massen des Elementarkörpers:

$a = 12{\cdot}20$ Å; $b = 10{\cdot}28$ Å; $c = 9{\cdot}73$ Å; $\beta = 53^\circ\,7'$; $V = 976$ Å^3.

Ein anderes Diagramm, wobei Salpetersäure von der Dichte 1·425 in Anwendung kam, zeigte mehr Interferenzen als das wiedergegebene, hier lassen sich nicht alle Punkte in die angebene quadratische Form einordnen. Dies lässt sich jedoch einigermassen erreichen, wenn man die innerste Schichtlinie II. Art nicht mit $1\,k\,0$, sondern mit $1\,k\,1$ wählt. Man kommt dann zu einem Elementarkörper mit noch grösserer a-Achse und noch spitzerem monoklinem Winkel. Eine Entscheidung, welche Form die richtige ist, ist aus dem vorliegenden experimentellen Material noch nicht möglich.

Betrachten wir zusammenfassend was aus der Diskussion der Röntgendiagramme über Grösse und Form des neuen Elementarkörpers gesagt werden kann: Die durch das Eindringen von 1 Mol HNO_3 auf 2 $C_6H_{10}O_5$ geforderte Erweiterung des Cellulosegitters wird dadurch erreicht, dass der gegenseitige Abstand der Cellobiosefäden[2]) vergrössert wird. Dies geschieht so, dass die Abstände der Netzebenen 0 0 2 und $1\,0\,\bar{1}$ erhalten bleiben. Der Vorgang der Gittererweiterung lässt sich zeichnerisch auf einfache Weise veranschaulichen. In Fig. 2 ist das Schema des Gitterbaues vor und nach der Erweiterung als Querschnitt senkrecht zur Faserachse gegeben. Wie man sieht, kommt die Veränderung dadurch zustande, dass man die Spuren der Netzebenen, die die kurzen Diagonalen der Elementar-

[1]) E. Schiebold, Fortschr. d. Mineralogie 11, 113. 1927. [2]) Kurt H. Meyer und H. Mark, Ber. 61, 593. 1928.

körper bilden, in der Pfeilrichtung voneinander entfernt. Dabei wird die Entfernung der Cellobiosefäden in den kurzen Diagonalen des Elementarkörpers nur wenig grösser[1]). In der Zeichnung bedeuten die Punkte nur die geometrischen Orte der Cellobiosefäden, die senkrecht durch die Zeichenebene hindurchgehend gedacht werden.

Über die mögliche Stellung der Hexoseringe zueinander bzw. die Art des Einbaues der Salpetersäure selbst, können erst Angaben gemacht werden, sobald das experimentelle Material dies zulässt und die Cellulosestruktur genügend geklärt ist.

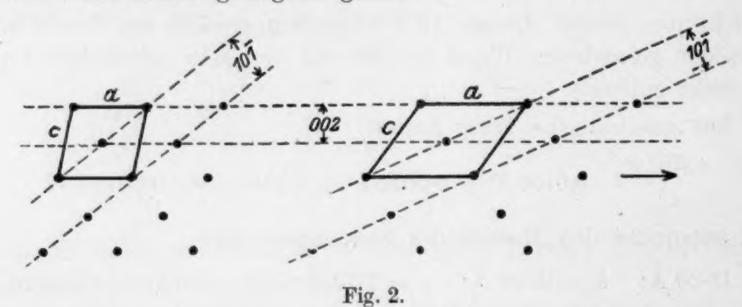


Fig. 2.

Zusammenfassung.

1. Die von Knecht beschriebene Additionsverbindung hat die ungefähre Zusammensetzung $2\,C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$.

2. Das charakteristische Röntgendiagramm dieser Verbindung wurde hergestellt.

3. Das Diagramm der nativen Cellulose lässt sich in befriedigender Weise monoklin indizieren, wenn die Masse des Elementarkörpers folgende Grösse haben:

$$a = 8{\cdot}35\ \text{Å};\quad b = 10{\cdot}28\ \text{Å};\quad c = 7{\cdot}96\ \text{Å}.\qquad \beta = 78^{\circ}.$$

4. Der Vergleich beider Röntendiagramme lehrt, dass das Gitter der Additionsverbindung durch Gittererweiterung nach einer kristallographischen Richtung aus dem Gitter der nativen Cellulose hervorgeht.

Vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Ebenso möchte ich Herrn Prof. E. Berl für das rege Interesse danken, welches er meiner Arbeit zuteil werden liess.

Darmstadt, Chem.-techn. Institut.
Juli 1928.
